
TÓPICO V: ELECTROQUÍMICA Y CORROSIÓN

V.1-REDUCCIÓN DE Fe PRESENTE EN ARCILLAS CAOLINÍTICAS

A.A Melo López^a, M.A. Veloz Rodríguez^{*a}, V.E. Reyes Cruz^a, J.A. Cobos Murcia^{a, b}, J. Hernández Ávila^a, J.A. Azpeitia Vera^a.

¹ Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, C.P. 42184, México.

² Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Departamento de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito Constructor, Delegación Benito Juárez, México D.F., C.P. 03940, México.

* Autor de correspondencia: maveloz70@yahoo.com.mx

RESUMEN

En este trabajo, se abordará la problemática industrial de la disminución ó eliminación del Fe que se encuentra en las arcillas, mediante estudios del efecto del uso del ultrasonido para facilitar la disponibilidad de Fe durante la purificación electroquímica de 2 tipos de arcillas del estado de Hidalgo, México. Las 2 arcillas en estudio fueron caracterizadas por ICP para obtener el porcentaje de compuestos metálicos en ellas. También fueron estudiadas por técnicas electroquímicas de voltamperometría y cronoamperometría. Dichos estudios mostraron que la densidad de corriente de reducción se incrementó cuando se realizó el uso del ultrasonido en la muestra CFL para los estudios voltamperométricos y cronoamperométricos; lo cual indica que existe una mayor transformación de masa que sin el uso del ultrasonido; dicho en otras palabras mayor depósito de hierro. Por otra parte, se caracterizó por SEM el depósito obtenido sobre la superficie del electrodo de trabajo (Ag), indicándonos un porcentaje mayor de Fe en la muestra CFL que utilizó ultrasonido. Con esto se validan los resultados de los estudios electroquímicos. Finalmente, se caracterizaron las muestras por DRX al final del proceso electroquímico para determinar la disminución de las fases de Fe presentes al inicio de la muestra.

Keywords: Purificación de arcillas, depósito de hierro, tratamiento ultrasónico, voltamperometría, cronoamperometría.

ABSTRACT

In this work, the industrial problems of the Fe diminish or elimination in the clays are approached by studies of the effect of the ultrasound use, to facilitate Fe availability during purification process of two clays of Hidalgo State in Mexico. Those two clays were characterized by ICP to obtain the percentage of the metal compounds in them. Also, the clays were studied by using Voltammetry and Chronoamperometry electrochemical techniques. Such studies showed that the reduction current density, in the voltammetric and chronoamperometric tests, increased in the CFL sample when ultrasound was used, indicating more mass transformation than without ultrasonic treatment; in other

words, more Fe deposited. On the other hand, the deposit obtained on the surface of the working electrode (Ag electrode) was characterized by SEM, indicating higher Fe quantity deposited when the ultrasound was used in the CFL sample. With these observations, the results of the electrochemical tests were validated. Finally, the two samples were characterized by DRX at the end of the electrochemical process to establish the diminishing on the Fe phases present respect to the initial sample.

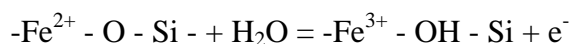
Keywords: Clay Purification, Fe deposit, Ultrasonic treatment, Voltammetry, Chronoamperometry.

1. INTRODUCCIÓN

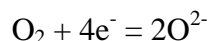
Las arcillas constituyen la principal materia prima para las industrias de cerámicos, pinturas, cementos, cosméticos, etc. Éstas aparecen en todo tipo de formación rocosa, desde la más antigua a la más reciente, y en formaciones ígneas y sedimentarias de todo tipo. Las arcillas son filosilicatos laminares bidimensionales de la familia de las esmectitas. Su estructura básica está formada por tetraedros de Si^{4+} y octaedros donde el metal M puede ser ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Mg^{2+} o Fe^{2+} y Fe^{3+}) [1]. Esta estructura puede ser modificada con el uso del ultrasonido para algunas aplicaciones en específico. Estas arcillas, usualmente están acompañadas de otros minerales como impurezas tales como el cuarzo, anatasa y sobre todo con hierro en forma de óxidos hidratados o como elemento intercrystalino por remplazo. Como consecuencia de ello, sus características físicas, químicas y mineralógicas varían ampliamente, incluso entre las capas de un mismo depósito arcilloso. Por tanto, en cualquier industria de las ya mencionadas anteriormente, el control de la calidad de sus productos empieza por la caracterización de sus arcillas.

Una de las características más importantes a evaluar en las arcillas es la composición química y mineralógica, dado que ella influye directamente en las propiedades de los productos en dichas industrias. Por ejemplo, en la industria cerámica, las arcillas con alto contenido de caolinita van a permitir obtener productos cerámicos con carácter refractario, coloración clara y buena resistencia mecánica, [2]; por otro lado, el alto contenido de Fe en la composición química de las arcillas en sus diferentes fases cristalográficas como oxihidróxido férrico amorfo ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), maghemita ($-\text{Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4), lepidocrocita ($-\text{FeOOH}$), hematita ($-\text{Fe}_2\text{O}_3$) y goethita (FeOOH); puede ser perjudicial para esta industria y muchas más (cemento, cosméticos, pinturas, papel, etc.) ya que le confiere un color a las arcillas que va desde beige hasta tonos rojizos, siendo esto uno de los principales problemas a resolver en la industria minera.

El hierro en las rocas se presenta en estado divalente y se libera a través de una reacción combinada hidrolítica oxidativa del tipo [3]:



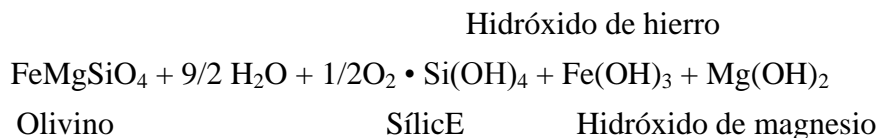
En la cual el oxígeno atmosférico capta el electrón:



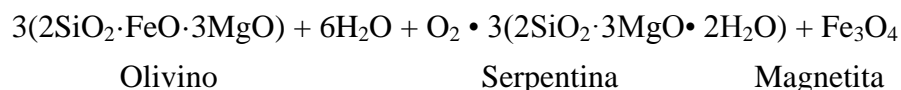
La oxidación provoca la pérdida de electrones del catión con lo que se modifican el tamaño y la carga del mismo. Ello causa un desequilibrio en la estructura del mineral, lo que obliga al catión a abandonar la red, dejando un hueco hacia donde puede ser atraído un H^+ , la solubilidad del hierro es radicalmente modificada por la oxidación. El Fe^{2+} en la forma catiónica o como hidróxido $\text{Fe}(\text{OH})_2$ es relativamente

fácil de remover del medio en solución; en cambio, ante la presencia de oxígeno y si el pH es superior a 3.5, el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} que precipita como $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de muy baja solubilidad [4].

La descomposición del olivino es un buen ejemplo de una oxidación asociada a una hidratación que da lugar a la formación de óxidos e hidróxidos de hierro:



En ocasiones aparecen, como productos intermedios, la serpentina y la magnetita, pero si sigue oxidándose e hidratándose dará sucesivamente hematita y goethita o estilpnosiderita [5]:

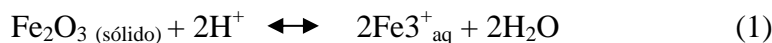


La formación de óxidos de hierro en el suelo es afectada por la materia orgánica y por las bacterias. El hierro forma quelatos metálicos con la materia orgánica y algunas bacterias participan en el ciclo del hierro. La distribución de hierro extraíble depende de la presencia de la materia orgánica.

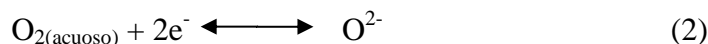
La solubilidad del hierro en el suelo depende de la disolución de los oxihidróxidos de Fe(III), de los procesos hidrolíticos, de la formación de complejos del hierro y del potencial redox. En resumen, la solubilidad del hierro puede ser significativamente afectada por la formación de otros compuestos de hierro, como sulfatos, sulfuros y carbonatos [5, 6].

La reacción del hierro en los procesos de alteración depende del sistema Eh-pH del medio ambiente y del estado de oxidación de estos compuestos. Valores bajos de pH 5 y del potencial redox favorecen las formas ferrosas; pH de 8 ó valores redox crea un medio ambiente estable para hierro férrico. El potencial de electrodo para Fe(II)/Fe(III) es -0.771 V [7].

Actualmente, el proceso industrial para la purificación o desferrificación de arcillas consiste en la disolución selectiva del ion férrico (Fe^{3+}) en una solución ácida con pH del orden de 1.0 en (1). Los cuales pueden estar en forma de granos, separados o bien en forma de películas adheridas a los granos de otros minerales.



A pesar de las condiciones de acidez la reacción de reducción del ion férrico es fuertemente reversible generando un proceso de blanqueo altamente ineficiente [8]. Dicha reversibilidad es asociada a una reacción de competencia, producto de la reducción del oxígeno disuelto en el agua en (2) incrementando los potenciales de concentración de hidrosulfito para alcanzar los niveles de blanqueo que industrialmente se requieren [8, 9].



Esta competencia fue relacionada por Muñoz García [8] con la aparición de precipitados de Fe en forma de sulfatos hidratados de hierro y jarositas que vuelven a dar coloración a los minerales de arcilla que han sido blanqueados.

Por otro lado, Panias y colaboradores [10] reportan que algunos ácidos débiles forman complejos selectivamente con los iones de Fe, como el caso del ácido oxálico que al combinarse el ion oxalato con el hierro, se forma el oxalato de hierro, como complejo en medio acuoso en (3).



Además, este proceso genera demasiados riesgos bajo la mirada de las actuales regulaciones ambientales y de desarrollo minero sostenible, por lo que se hace indispensable implementar nuevas técnicas, con menor consumo de agua y energía.

Es por ello, que en este trabajo de investigación, se profundiza sobre el estudio de esta problemática para facilitar la extracción del hierro que se encuentra alojado entre las placas tetraédricas y octaédricas, mediante estudios del efecto del uso del ultrasonido durante la purificación electroquímica de 2 tipos de arcillas del estado de Hidalgo, México. El parámetro a evaluar es el porcentaje de remoción de impurezas principalmente, óxidos de hierro. Con este estudio se pretende aportar conocimientos para la optimización del proceso para la purificación de arcillas y aumentar la cantidad de arcillas útiles para ser aplicadas en los distintos sectores industriales que lo demandan.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras utilizadas fueron 2 arcillas caoliníticas denominadas Flores (CFL) y Escondida (ACE), la composición química inicial fue determinada en un Espectrofotómetro de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP). Posteriormente, las muestras fueron tratadas dentro del baño ultrasónico a temperatura ambiente durante 90 minutos de exposición en un baño ultrasónico marca Branson modelo 3510, de 100W de potencia a 42kHz de frecuencia, antes de realizar los estudios electroquímicos. Tanto los estudios voltamperométricos como cronoamperométricos, se realizaron con una celda electroquímica típica de tres electrodos. Se utilizó como electrodo de trabajo una placa de Plata de alta pureza, como contraelectrodo se utilizó un electrodo dimensionalmente estable (DSA) y como referencia un electrodo de Calomel Saturado (SCE) inmerso en un capilar de Luggin. Se realizaron voltamperometrías cíclicas y posteriormente, cronoamperometrías donde se realizaron depósitos potenciostáticos a -1300 mV durante 3600 s. La caracterización de los depósitos adheridos al electrodo de trabajo se llevó a cabo utilizando la técnica de dispersión de energías dispersivas de Rayos X (EDS) con un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca Jeol y modelo JSM 6300. El análisis de caracterización de las fases mineralógicas se realizó mediante difracción de rayos X, con un difractómetro de rayos Inel, modelo EQUINOX 2000 con fuente de radiación Cu K α y comparadas con un software Match versión 3.2.2.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis cuantitativo de las muestras de entrada

La tabla 1 muestra los resultados del análisis cuantitativo por (ICP) de las muestras de arcillas CFL y ACE.

Tabla 1. Composición química de las arcillas CFL y ACE

MUESTRA	Al	Zr	Fe	Ti	Ca	Si
CFL	23.65	0.08	2.28	0.71	0	52.81
ACE	29.4	0.04	3.57	0.56	0.01	56.82

En la tabla 1 se observa que la muestra ACE presenta un mayor contenido de Fe. La composición química de la arcilla ACE nos indica que ésta arcilla tenga muchas limitaciones en las industrias del papel, cerámica, pintura o farmacéutica, debido a la cantidad de impurezas y la tonalidad que pueda dar al final del proceso. Mientras que, la arcilla CFL puede ser utilizada en algunas aplicaciones

industriales pero con ciertas restricciones, de acuerdo a los controles de calidad de cada industria; debido a la cantidad de Fe presente en la arcilla.

3.2 Estudio Voltamperométrico Cíclico

A continuación se muestra en las Figuras 1, los voltamperogramas de las arcillas en estudio, (CFL, fig. 1a) y (ACE, fig. 1b). Sin tratamiento y con tratamiento ultrasónico.

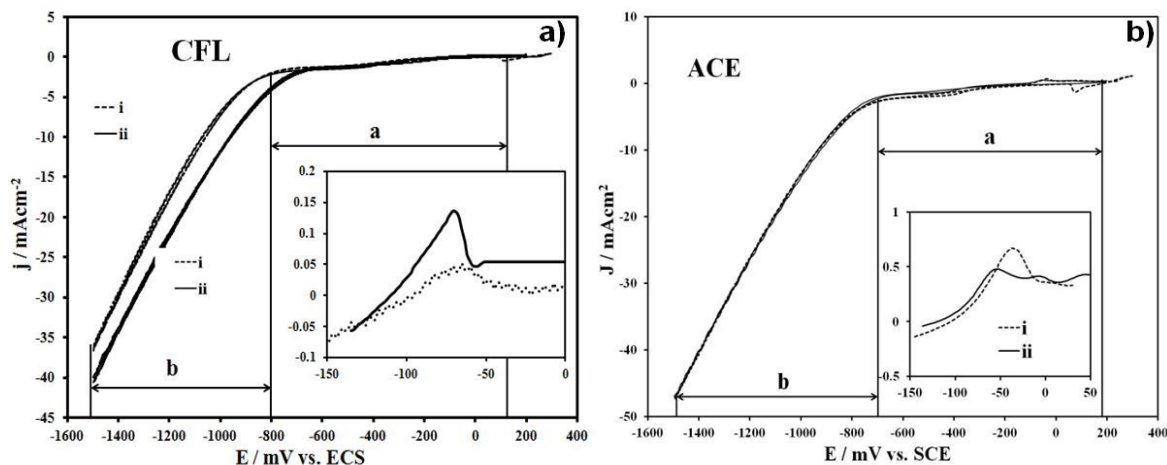


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos de las arcillas: Flores (CFL, fig. 1a) y Escondida (ACE, fig. 1b), en una ventana de potencial de -1600 a 400 mV, iniciando en dirección catódica a una velocidad de barrido de 25 mVs^{-1} . Sin emplear (i) y empleando (ii) el tratamiento ultrasónico.

La Figura 1a, se aprecia que ambos voltamperogramas ocurren 2 procesos de reducción, el primero en el intervalo (a) de 140 a -800 mV y (b) de -800 a -1500 mV vs SCE. Que son asociados a la reducción del medio electrolítico y de los óxidos de Fe, respectivamente. Cuando se invierte el barrido de potencial en sentido anódico, se aprecia en el intervalo de -150 a 74 mV vs SCE (ver ampliación fig. 1a) la oxidación de la especie de hierro reducida durante el barrido catódico. Por otra parte, se observa que la arcilla sin el tratamiento ultrasónico presenta una menor corriente de oxidación respecto a la que fue tratada con ultrasonido, 0.05 mA y 0.13 mA, respectivamente (ver ampliación fig. 1a); atribuido a que se tiene un menor depósito de Fe durante el barrido catódico.

La Figura 2 muestra los voltamperogramas cíclicos de la arcilla caolinítica Escondida (ACE), en la cual se observan en ambos voltamperogramas 2 procesos de reducción, el primero en el intervalo (a) de 180 a -710 mV y (b) de -710 a -1500 mV vs SCE, que son asociados a la reducción del medio electrolítico y de los óxidos de Fe, respectivamente. Al invertir el barrido de potencial en sentido anódico, se observa en el intervalo de -100 a 50 mV vs SCE (ver ampliación fig. 1b) la oxidación de la especie de hierro reducida durante el barrido catódico. Proceso que ha sido caracterizado y reportado anteriormente [11].

Asimismo, se observa que la arcilla sin el tratamiento ultrasónico presenta una mayor corriente de oxidación respecto a la que fue tratada con ultrasonido, 0.4 mA y 0.7 mA, respectivamente (ver ampliación, fig. 1b); atribuido a que se tiene a mayor de depósito de Fe durante el barrido catódico.

Con el fin de corroborar el efecto que tiene el tratamiento ultrasónico sobre la concentración de Fe en las muestras de arcilla, se realiza un estudio cronoamperométrico para las 2 arcillas en estudio a tiempos largos de 3600 s imponiendo el mismo potencial de -1300 mV vs SCE.

3.3 Estudio cronoamperométrico con pretratamiento ultrasónico

En la figura 2, se muestran los transitorios cronoamperométricos de las dispersiones de arcillas (CFL, fig. 2^a y ACE, fig. 2b).

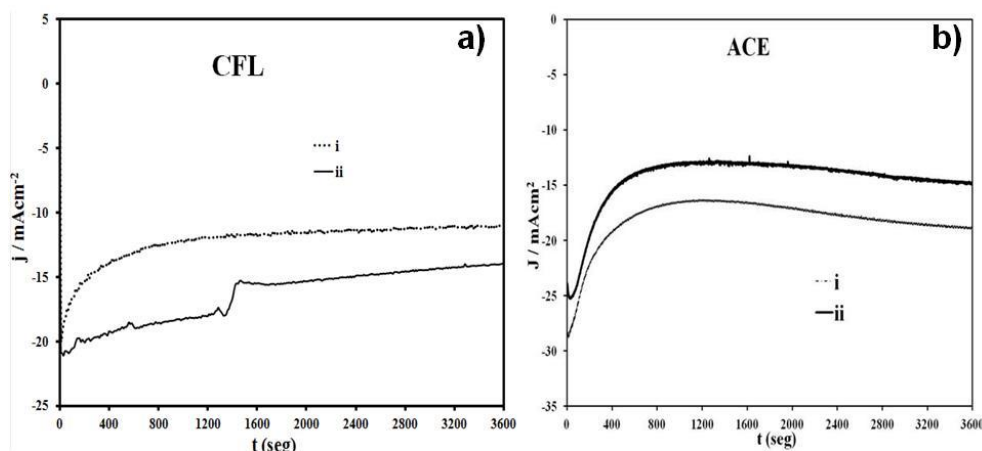


Figura 2. Transitorios cronoamperométricos a un potencial impuesto de -1300 mV durante 3600 s en el sistema Ag/disolución de arcilla caolinítica Flores (CFL fig. 2a) y arcilla Escondida (ACE fig. 2b). Sin tratamiento (i) y con tratamiento ultrasónico (ii).

En la figura 2, se observa en las 2 arcillas en estudio el comportamiento típico de caída exponencial de la corriente durante los procesos capacitivos asociados a la adsorción y polarización de especies sobre la superficie del electrodo a tiempos cortos. Además, se observa el característico comportamiento de la nucleación de metales con el incremento de la corriente faradaica [12]. En la figura 2a de la arcilla CFL, se observa que la corriente de reducción de la especie de Fe con el tratamiento ultrasónico (ii) es mayor que las que no fueron tratadas (i). Lo que nos indica que existe un mayor depósito de la especie reducida con el tratamiento ultrasónico y concuerdan con los estudios voltamperométricos. Sin embargo, para la arcilla ACE fig.2b, se aprecia que la corriente de reducción de la especie de Fe sin tratamiento ultrasónico (i) es mayor que aquella con el tratamiento ultrasónico (ii) durante todo el tiempo de electrólisis. Este resultado indica que hay una mayor masa transformada y depositada sobre el electrodo de Ag sin tratamiento ultrasónico, lo cual también concuerda con los resultados del estudio voltamperométrico.

3.4 Caracterización de los depósitos

Una vez obtenidos los depósitos de las arcillas estudiadas, se evalúan estos codepósitos adheridos sobre la superficie del electrodo mediante Microscopía Electrónica de Barrido EDS.

En la Tabla 2, se muestra el contenido del depósito de Fe que es el metal de interés de este trabajo. Dicho depósito, sin el tratamiento del ultrasonido presentan un menor porcentaje de masa depositada de Fe para la arcilla CFL que cuando se hace el tratamiento ultrasónico. En la arcilla ACE, se aprecia que

sucede lo contrario en comparación con la arcilla CFL, la muestra que fue tratada con el tratamiento ultrasónico presento un menor contenido de Fe. Estos resultados son congruentes con los obtenidos en los estudios voltamperométricos y cronoamperométricos.

Tabla 2. Composición química de los depósitos proveniente de las arcillas (CFL y ACE) por EDS

<i>Muestra</i>	<i>% en peso de Fe</i>
<i>CFL sin ltrasonido</i>	<i>0.67</i>
<i>CFL con ltrasonido</i>	<i>2.09</i>
<i>ACE sin ltrasonido</i>	<i>9.79</i>
<i>ACE con ltrasonido</i>	<i>3.8</i>

3.5 Caracterización por Difracción de Rayos X

A continuación se reportan los porcentajes iniciales y finales de las fases cristalinas de las arcillas CFL (fig. 3, Tabla 3) y ACE (fig. 4, tabla 4), después del proceso electroquímico. Las 2 muestras presentan un alto contenido de caolinita típica de las arcillas blancas, además del óxido de silicio en sus diferentes fases como el cuarzo, tridimita y dolomita. También se encontró el óxido de hierro como magnetita, ferrosilita, hematita o maghemita. Además, se encontró el óxido de titanio como anatasa y rutilo.

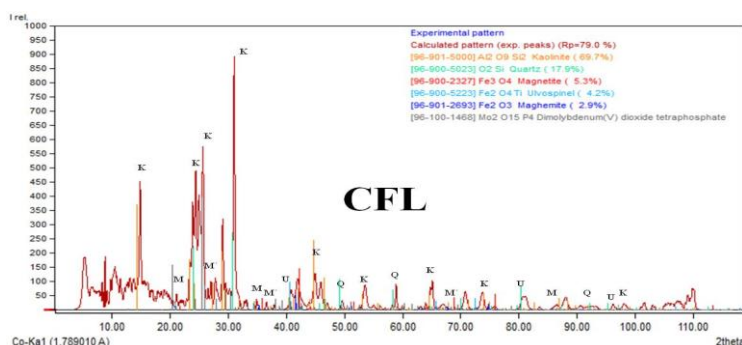


Figura 3. Difractograma de Difracción de Rayos X de la muestra de arcilla CFL, posterior al tratamiento electroquímico.

Tabla 3. Determinación del % de fases en la arcilla CFL al inicio y al final del proceso electroquímico.

FASE	FÓRMULA	PDF	%INICIAL	%FINAL
Magnetita	Fe_3O_4	(969002326)	5.3	4.2
Maghemita	Fe_2O_3	(969002693)	2.9	3.3
Ulvospinel	$\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_4$	(969005223)	4.2	1.9

En la tabla 3, se aprecia un aumento en el porcentaje de la fase de Maghemita lo cual puede ser debido a que la reducción de la fase de Magnetita aún no se lleva a cabo en su totalidad. Por otra parte, se aprecia la disminución de la fase de Ulvospinel y de la magnetita cuando se le aplica el tratamiento electroquímico.

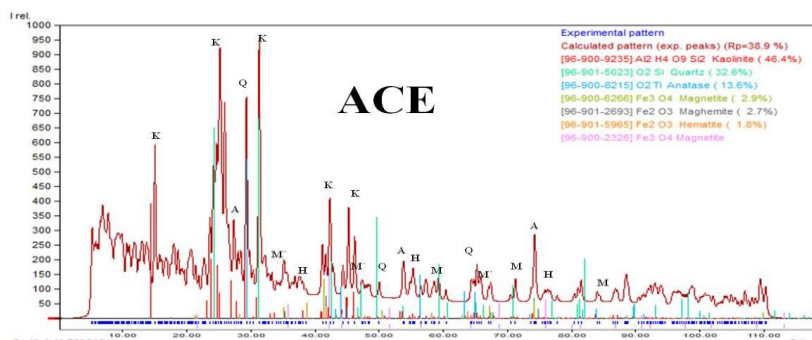


Figura 4. Difractograma de Difracción de Rayos X de la muestra de arcilla ACE, posterior al tratamiento electroquímico.

Tabla 4. Determinación del % de fases en la arcilla ACE al inicio y al final del proceso electroquímico.

FASE	FÓRMULA	PDF	%INICIAL	%FINAL
Hematita	Fe ₂ O ₃	(961011241)	1.9	1.8
Maghemita	Fe ₂ O ₃	(969012693)	5.1	2.7
Magnetita	Fe ₃ O ₄	(969006266)	1.3	2.9
Anatasa	TiO ₂	(969008215)	13.8	13.6

En la tabla 4, se puede observar la disminución de las fases de hematita, maghemita y anatasa cuando se aplica el tratamiento electroquímico y se compara la muestra con el mismo patrón de pdf que se ocupó para indexar las muestras iniciales. En el caso de la magnetita no sucede lo mismo, ya que se atribuye que parte de los óxidos de la muestra que se habían reducido de las otras fases se volvieron a oxidar para aumentar el porcentaje de la fase de magnetita.

Los óxidos de hierro (goethita, lepidocrocita, magnetita, maghemita y ferrihidrita, cualquiera como producto final o como un precursor de goethita y/o hematita) pueden formarse a partir de la oxidación de un sistema de Fe(II) por cambios ligeros en el porcentaje de oxidación, concentración de hierro y temperatura.

4. CONCLUSIONES

La caracterización inicial de las arcillas CFL y ACE provenientes del Estado de Hidalgo, México, mediante ICP, indican la presencia de un alto contenido de Hierro.

Las respuestas voltamperométricas y cronoamperométricas de la arcilla CFL indican que se tiene una mayor disminución de las impurezas de Fe cuando se realiza el tratamiento ultrasónico. Sin embargo, no sucede lo mismo con la arcilla ACE, que se tiene una menor disminución de Fe cuando se le aplica el tratamiento ultrasónico.

Los resultados de caracterización de los depósitos empleando EDS, establecen que en la arcilla CFL el uso de un pretratamiento ultrasónico pone en disponibilidad mayor cantidad de Fe para ser depositado y no así para la arcilla ACE que tuvo un porcentaje de Fe menor cuando se utilizó el tratamiento ultrasónico.

Por medio del estudio de difracción de Rayos X se determinó que existe una disminución en el porcentaje de las fases de magnetita y ulvospinel para la arcilla CFL y una disminución del porcentaje de fases de hematita y maghemita, para la arcilla ACE.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del CONACyT, a través del Programa de Cátedras para Jóvenes Investigadores. A. Melo-López y J. A. Azpeitia-Vera agradecen la beca otorgada para sus estudios doctorales.

REFERENCIAS

- [1] J. M. Adams and R. W. McCabe: "Chapter 10.2 Clay Minerals as Catalysts", in *Developments in Clay Sci.*, 1st ed. Vol 1, B.K.G.T. Faiza Bergaya and L. Gerhard. Ed. Elsevier. 2006, pp. 541-581.
- [2] Vieira, C.M.F., Sánchez, R. and Monteiro: S.N. Characteristics of clays and properties of building ceramics in the state of Rio de Janeiro, Brazil, *Construction and Building Materials*, 2008. p. 22, 781-787.
- [3] Besoain: E. *Minerales de arcillas de suelos*. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. 1985. San José, Costa Rica.
- [4] Ford, I.N: *Dinámica mineral en el suelo, algunos puntos de referencia para su estudio*. Departamento de Suelos, 1984. Universidad Autónoma Chapingo. Chapingo, Estado de México.
- [5] Murad, E. y W.R. Fischer: The geobiochemical cycle of iron. In: Stucki, J.W., B.A. Goodman y U. Schwertmann (eds.). *Iron in soils and clay minerals*. NATO ASI Series C217. D. Reidel Publishing Company. Dordrecht, The Netherlands. 1985. pp. 1-18.
- [6] Schwertmann, U.: Some properties of soil and synthetic iron oxides. In: De Boedt, M.F., M.H.B. Hayes y A. Herbillon (eds.). *Soil colloids and their associations in aggregates*, NATO ASI Series B214. D. Reidel Publishing Company. Dordrecht, The Netherlands. 1990. pp. 57-84.
- [7] Bodek, I., W.J. Lyman, W.F. Reehl y D. Rosenblatt: *Environmental inorganic chemistry, properties, processes and estimation methods*, 1988. Pergamon Press. New York.
- [8] A. M. Muñoz García and M. O. Bustamante Rúa: "Blanqueo de caolines de la union Antioquia usando métodos hidro-electrometalúrgicos". Tesis de Maestría, 2010. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.

- [9] A. M. Gómez Jiménez y M. O. Bustamante Rúa: “Estudio del efecto de la fracción de ultrafinos, sobre blanqueo de caolines”. Tesis de Maestría, 2012. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.
- [10] D. Panias, M. Taxiarchou, I. Douni, I. Paspaliaris, y A. Kontopoulos: “Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions”, *Hydrometallurgy*, 1996, vol. 42, no. 2, pp.257–265.
- [11]. Melo López A.A., Veloz Rodriguez M.A., Reyes-Cruz V.E: Study of clays electrochemical purification, *Chemical Engineering Transactions*, 2014. Vol. 41, 55-60 DOI: 10.3303/CET1441010.
- [12] A.B. Soto, E.M. Palomar-Pardavé and I. González: " Electrochemical Nucleation of Cobalt on to Glassy Carbon Electrode from Ammonium Chloride Solutions", (1996) *Electrochim. Acta* 41 pp 2647.

V.2-DISEÑO Y EVALUACIÓN TERMODINÁMICA DE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO PARA LA RECUPERACIÓN DE PLATA DE LOS RESIDUOS LÍQUIDOS DEL REVELADO DE RADIOGRAFÍAS

Q.L. Reyes-Morales, J.A. Cobos-Murcia^{a,b*}, V.E. Reyes-Cruz^a, M.A. Veloz-Rodríguez^a

^aUniversidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

^bConsejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Depto. de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito constructor, Deleg. Benito Juárez, Ciudad de México, CP 03940, México.

*Autor de correspondencia: catseven78@gmail.com

RESUMEN

El tratamiento de residuos líquidos del revelado de radiografías es un punto de interés para la ingeniería electroquímica, ya que es posible la recuperación de plata metálica de estos desechos. La mayor parte de la tecnología de recuperación que existe en la actualidad está diseñada para operar a nivel industrial, siendo inaccesible para pequeños usuarios que prefieren liberar estas sustancias en el desagüe. Con esta premisa, el siguiente trabajo presenta los estudios termodinámicos empleados en el diseño de un reactor electroquímico para que pequeños usuarios logren la recuperación de Ag de los residuos líquidos del revelado de radiografías. Con el propósito de establecer las condiciones energéticas de potencial y de corriente que aseguren una mayor eficiencia de recuperación de Ag. Los resultados indican que la mayor recuperación de Ag se da cuando se impone un potencial de 0.5 V o cuando se impone una densidad de corriente de 16.66 A/m². Además, señalan la importancia de fijar la distancia entre los electrodos acorde a la conductividad de la solución, para lograr una mayor eficiencia energética de la celda y evitar su calentamiento, la evolución de hidrógeno y la formación de sulfuro de plata.

Palabras Clave: Recuperación, plata, electrodeposición, termodinámica, diseño.

ABSTRACT

The treatment of liquid waste radiographs revealed is a point of interest for electrochemical engineering, as the recovery of metallic silver from the waste is possible. Most recovery technology that exists today is designed to operate on an industrial level, being inaccessible to small users who prefer to release these substances into the drain. With this premise, the following work presents the thermodynamic studies used in the design of an electrochemical reactor for small users achieve Ag recovery of liquid residues radiographs revealed. In order to establish the energetic conditions of potential and current to ensure more efficient recovery of Ag. The results indicate that the greater recovery of Ag is when a potential of 0.5 V is imposed or when a current density of 16.66 A/m² is imposed. They also note the importance of setting the distance between the electrodes according to the conductivity of the solution to achieve greater energy efficiency of the cell and prevent overheating, the evolution of hydrogen and formation of silver sulfide.

Keywords: Recovery, silver, electrodeposition, thermodynamics, design.

1. INTRODUCCIÓN

La plata juega un papel sumamente importante en la fotografía analógica, debido a que es posible describir una imagen sobre la matriz de cristales de haluros de plata (AgX), contenida en la película fotográfica, aprovechando la reacción del AgX al ser expuesto a la radiación electromagnética; la cual desintegra su molécula y forma iones de haluro (X) y plata (Ag) [8]. Sin embargo, la presencia de Ag no se limita a la película fotográfica, ya que, para obtener una imagen útil de la película fotográfica es necesario someterla al proceso de revelado, donde la plata que no reacciona con la exposición pasa al líquido fijador [1] [11].

Por ello, su importancia en este ámbito es tal que, para 1999 la fotografía analógica estaba en auge y más del 25% de la demanda de Ag estaba orientada a este sector industrial, en sus diferentes aplicaciones fotográfica, artística y la radiográfica [7]. Lo que hace ambientalmente necesaria la remoción de plata y económicamente llamativa su recuperación y por lo tanto han sido desarrollados múltiples métodos para su recuperación a partir de estos desechos [5][9].

En la actualidad la plata utilizada en los procesos fotográficos tiene una participación del 8% de la demanda industrial de plata, atribuible al consumo principalmente de las técnicas radiográficas analógicas que, pese a la aparición de técnicas digitales, aún representa el 30% de los equipos radiológicos instalados en clínicas y consultorios pequeños [7]. Siendo para estos usuarios particularmente difícil el tratamiento del líquido fijador cansado por sí mismos, ya que deben almacenarlo y entregarlo a una entidad especializada para su disposición, pues la tecnología disponible para el tratamiento de estos residuos es inaccesible debido a su escala de operación [8] [11].

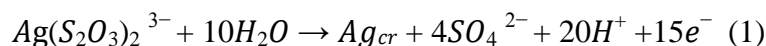
Es por ello, que para recuperar la plata de estos desechos se han desarrollado reactores electroquímicos que ofrecen un área de oportunidad para recuperar hasta un 90 % de plata, con una pureza superior al 90% y con un consumo mínimo de energía y reactivos adicionales [3] [12].

Es por esto que, en el presente trabajo se plantea el diseño de un reactor electroquímico que integra una fuente de corriente continua empleando una fuente de energía renovable como lo es una celda fotovoltaica, evaluando la eficiencia de la operación del reactor considerando sus condiciones termodinámicas y se demuestra la eficiencia energética del diseño para dar validez al diseño planteado.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

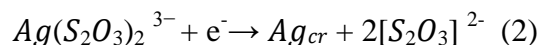
Con el propósito de obtener resultados más cercanos a la realidad, se estableció una composición representativa de los fijadores radiográficos que se utilizará como disolución electrolítica y que han sido reportados en la bibliografía [8] [12]. De esta manera se utilizó una disolución con una resistividad de $6.25 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, con un pH de 6 y una concentración de plata, en forma de complejo de tiosulfato de plata ($\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$) en un intervalo de 3000 a 8000 partes por millón [1].

Para establecer el número y dimensiones de electrodos que el reactor utilizará, se tomó en cuenta el máximo suministro posible de la fuente de poder de energía eléctrica, que en este caso es una celda fotovoltaica de 0.5 volts y 1000 miliamperios con lo que se impone una densidad de corriente 1.666 mA/cm^2 . Con lo que, se asegura la operación potencioestática del reactor y se favorece la correcta recuperación de plata [4] [10]. Considerando para ello la reacción por la cual es posible recuperar plata metálica del líquido fijador, mostrada en la ecuación 1 [11]:



Así como las semi-reacciones catódica y anódica, ecuaciones 2 y 3, en las cuales se muestra que el depósito de plata metálica sucede en el lado catódico; mientras que el ion sulfato reacciona en el lado anódico [12].

Reacción catódica.



Reacción anódica.



Los diagramas de Pourbaix fueron generados utilizando el programa computacional Hydra Medusa considerando las condiciones del baño electrolítico, para definir las condiciones termodinámicas en las cuales se ve favorecida la formación de los productos de las ecuaciones 2 y 3, por sobre otros productos concomitantes como son el sulfuro de plata o el sulfato de plata; que disminuirán la eficiencia del reactor [9] [12].

Por otro lado, el diseño se realizó aplicando los parámetros anteriormente definidos a una configuración tipo Batch con electrodos paralelos y difusión no estacionaria. Que, de acuerdo con la bibliografía, es la más apropiada para la recuperación de plata del líquido fijador en términos energéticos [4]. El resultado fue evaluado aplicando la ley de Hess en la reacción del tiosulfato de plata, para conocer la proporción de la entalpia que corresponde a la energía libre de Gibbs y la entropía. Al mismo tiempo se validó el potencial de celda y semicelda aplicando la relación existente entre el potencial de la celda y la energía libre de Gibbs. Los cálculos se realizaron utilizando el programa computacional Microsoft Excel 2016 y HSC Chemistry 5.11.

Para determinar la eficiencia del reactor se utilizó el balance de materia y energía del mismo. Tratándose de un reactor tipo Batch, únicamente se tuvo en cuenta el calor producido por la reacción electroquímica y la energía eléctrica transformada en calor por acción de la resistividad de la solución. Conociendo estas pérdidas se calculó la energía empleada exclusivamente para impulsar la reacción electroquímica (entalpia de reacción) y posteriormente la que participo netamente en la producción de plata metálica (energía libre de Gibbs), la cual al ser dividida entre la energía (o potencia) eléctrica suministrada permite conocer la eficiencia energética real del reactor [4].

Finalmente, para evaluar la operación del reactor se realiza una simulación empleando el programa computacional Comsol versión 5.0 y considerando una geometría en 2D, utilizando la interface física Electrodeposición ternario Nernst-Planck y realizando un enmallado fino. Considerando las condiciones del baño electrolítico y geometría como fueron descritas anteriormente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Diseño del Reactor Electroquímico

El reactor electroquímico propuesto se muestra en la Figura 1, su cuerpo exterior es una cuba electrolítica de 11 centímetros de alto por 10.2 de ancho, 7.25 de largo y construido de un material aislante tal como el Nylamid. La cual cuenta con una pequeña boquilla en su lado izquierdo para el vaciado del líquido fijador que ya ha sido tratado y sus paredes frontal y anterior sobre salen 2 centímetros de las paredes laterales, que permite dar soporte a los contactos eléctricos positivo y negativo de los electrodos.

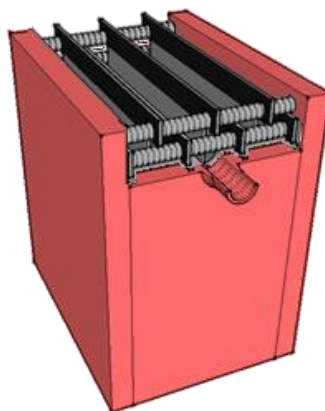


Figura 1. Reactor electroquímico propuesto, la parte en rojo describe la cuba electrolítica.

El cálculo del número de electrodos que el reactor empleará se muestra en la Figura 2, en donde se observan 7 placas metálicas paralelas que cumplen la función de electrodos y se encuentran dispuestas en paralelo a lo largo de la cuba y con las siguientes dimensiones; 11 centímetros de alto para las láminas de cátodos y 12 para los ánodos, 10 de ancho y 1.5 milímetros de espesor, con un centímetro por ambos lados para unirse al contacto eléctrico. De las cuales, cuatro placas son ánodos y tres placas restantes son cátodos, con la única diferencia de tener 12 centímetros de alto para poder unirse al contacto negativo, su posición hace que sea fácil extraerlos y recuperar la plata depositada en su superficie.

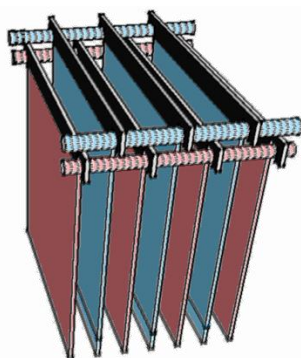


Figura 2. Distribución de los electrodos en el reactor, en rojo los ánodos y contactos positivos y en azul los cátodos y contactos negativos.

Todos los electrodos tienen 100 cm^2 de área electroactiva por cara, esto es especialmente importante en el caso del área catódica total, 600 cm^2 , pues al estar conectados en paralelo con la celda fotovoltaica serán capaces de mantener la densidad de corriente en valores aceptables respecto de la densidad de corriente límite establecida en la bibliografía (1.666 mA/cm^2) [4].

La separación entre ánodos y cátodos cumple con dos premisas: la de mantener la escala del reactor adecuada para el pequeño consumidor y la de asegurar un área conductiva tal que se minimicen las pérdidas energéticas por el efecto joule. Mientras que las medidas de la cuba electrolítica son tales que dejan suficiente espacio alrededor de los electrodos como para evitar que el líquido se acumule en una sola sección y reaccione homogéneamente.

3.2 Evaluación de las Condiciones del Reactor

Según los cálculos realizados con la ley de Hess, para obtener una mol de plata metálica hace falta una entalpía de reacción de 991.32 kJ, de la que se obtiene una energía libre de Gibbs de 602.386 kJ y una entropía de reacción de 1.347 kJ/K. Por otro lado, ya que el potencial ideal de la celda de acuerdo a la literatura es de 416 mV y los potenciales de semicelda calculados utilizando las reacciones de semicelda son 360 mV para la reacción catódica y 860 mV para la anódica, según los cuales potencial de celda es de 500 mV. Estos valores coinciden con los 500 mV de potencial eléctrico suministrado por la celda fotovoltaica y con los potenciales reportados en la bibliografía [10] [12].

Esto se puede evidenciar con los diagramas de Pourbaix que son mostrados en la figura 3 y fueron obtenidos considerando una composición de 9.2 mM de plata y 15 mM de iones de tiosulfato. Con lo que se puede corroborar que las condiciones de potencial y el pH son propicios para la reacción (1), ya que, considerando los potenciales de semicelda calculados anteriormente, se obtienen iones de sulfato y plata metálica como productos.

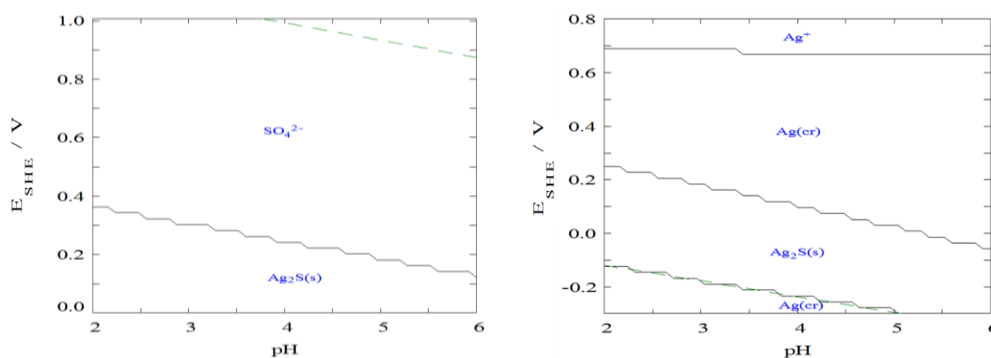


Figura 3. Diagramas de Pourbaix de las semi-celdas; anódica (izquierda) y catódica (derecha).

Es importante señalar que durante la reacción (1) se producen iones hidrógenos que pueden provocar el descenso del pH en la solución, situación que favorece la aparición de productos indeseables. Sin embargo, los potenciales de semicelda en la reacción aseguran la predominancia de la formación de plata metálica y evita la formación del sulfuro de plata.

3.3 Eficiencia Energética del Reactor

La eficiencia de la energía suministrada por la celda fotovoltaica se ve limitada por la resistividad de la solución, la separación entre los electrodos y el área electroactiva de los mismos. Sin embargo, gracias a la alta conductividad del líquido fijador y el diseño propuesto del reactor, las pérdidas energéticas por efecto Joule solo corresponde a 3.75×10^{-7} W de los 0.5 W que la fuente de poder suministra. Por lo que se pueden considerar mínimas las pérdidas de energía por efecto de la pérdida de calor. Esta condición asegura que la temperatura del reactor no aumentará significativamente, lo que es vital para evitar el incremento de la entropía de la reacción (1) como consecuencia de la evolución de hidrogeno y que genera un desperdicio de energía.

En la Figura 4 se muestra en el diagrama de Grassmann que representa la distribución final de la energía en el proceso de recuperación de plata. La entalpía de reacción que provee la fuente es entonces de 0.499 W, y aplicando la ley de Hess fue posible determinar que el 64.57 % de esta energía se aprovecha efectivamente en la reacción de interés, mientras que el 35.43% restante se pierde en forma

de entropía. De esta manera 0.322 W son los que impulsaran la reacción (1) mientras que 0.177 W se desvían en la entropía.

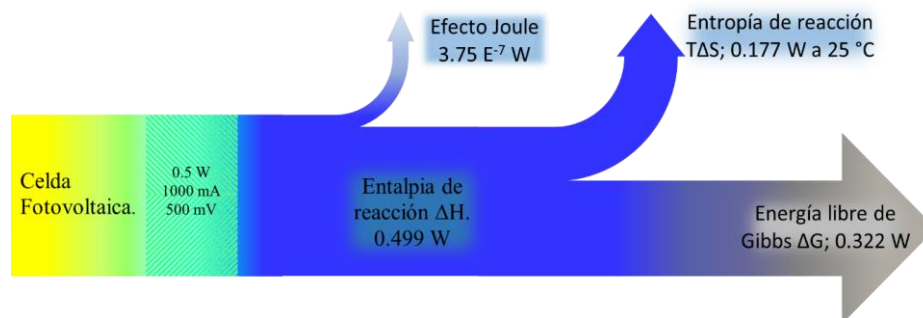


Figura 4. Diagrama de Grassmann esquematizando el flujo de energía del proceso de recuperación de plata

Con el propósito de evaluar el desempeño energético del reactor en operación, se simuló un periodo de actividad de 48 horas, para determinar la distribución de la corriente (Figura 5a) y la pérdida de calor por disipación (Figura 5b).

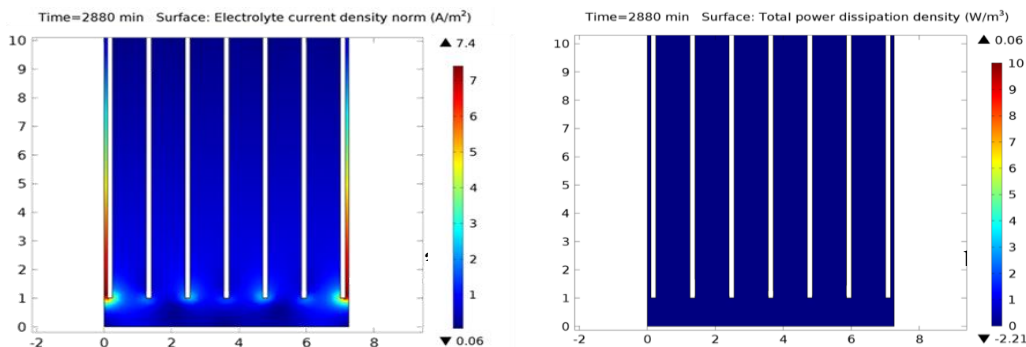


Figura 5. Resultados de la simulación empleando el programa computacional Comsol 5.0. Mostrando en a) la distribución de corriente y b) la disipación de calor. Después de 48 horas de operación.

La figura 5a, muestra que la corriente se distribuye de manera casi uniforme a través del líquido, sin embargo, existe una mayor densidad en el área que rodea al extremo inferior de los electrodos, esto conlleva a un mayor espesor en el depósito y una mayor actividad de las especies químicas involucradas. Mientras que la figura 5b corrobora lo poco significativa disipación de calor por parte del reactor, que en este caso proviene mayoritariamente del efecto joule.

4. CONCLUSIONES

Tomando en cuenta las condiciones de diseño y de alimentación, se tiene una eficiencia de primera ley del 99.9 %, tomando en cuenta todos los flujos salientes como aprovechables. Mientras que la segunda ley (eficiencia exergetica) del 64.57%, considerando la energía libre de Gibbs como la relación energética con la producción final.

El análisis de las condiciones termodinámicas permitió no solo determinar la eficiencia del reactor, sino que también fue posible predecir el efecto del calentamiento de Joule sobre su capacidad de conversión, Además, se corrobora, por medio de los diagramas de predominancia y la ley de Hess, que el potencial

que la celda fotovoltaica proporciona, es el indicado para la recuperación de plata metálica del líquido fijador, condición esencial para mantener el diseño del reactor sencillo y con un mínimo de elementos adicionales, especialmente aquellos que puedan disminuir la eficiencia energética del reactor.

AGRADECIMIENTOS

Los autores QLRM y JACM agradecen al Conacyt, por la beca de posgrado otorgada y por el programa de Cátedras Conacyt, respectivamente. A la UV por la formación otorgada y a la UAEH la información, apoyo e instalaciones prestadas.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Pedro A. Ramírez Ortega, V. E. Reyes Cruz, M. A. Veloz Rodríguez: Recuperación de plata de desechos radiológicos en un reactor electroquímico tipo prensa sobre un electrodo de acero inoxidable A304 variando la velocidad de flujo, 2009, XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica.
- [2] Paul Alberto Jarrín Tamayo: Diseño y construcción de un prototipo de una maquina electrolítica recuperadora de plata, 2010, Facultad de Ingeniería Eléctrica y Electrónica, Quito, Perú.
- [3] Julio A. Palacios Reséndiz, V. E. Reyes Cruz, M. A. Veloz Rodríguez: Electrodepósitos de plata provenientes de los desechos de la industria fotográfica, 2005, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca, México
- [4] Julio Cesar Aguirre Espinosa, V. E. Reyes Cruz, M. A. Veloz Rodríguez: Estudio de macro electrólisis de la recuperación de Ag proveniente de efluentes radiográficos, 2009, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, ICBI, UAEH, Pachuca, Hidalgo, México.
- [5] Simon Silver, Jeng-Fan Lo, Amit Gupta: Los cationes de plata como agentes antimicrobianos: usos clínicos y resistencia bacteriana, 2000, *Enf Infec Y Microbiol*, 102-6.
- [6] Stephen Holloway: New FPD technology in digital x-ray drives modular future, 2013, Vienna, AuntMinnie.
- [7] Michael DiRienzo: 2016 Silver Market Trends, 2016, The Silver Institute
- [8] C. Giseille Herver Lara: Recuperación de plata de líquido fijador cansado por medio de un proceso electrolítico, 2014, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Xalapa, Veracruz, México.
- [9] N. Sathaiyan, M. Pandiammal Et al.: *Bulletin of electrochemistry*, 2002, vol. 18, pp. 333-336
- [10] P. Adaikkalam, N. Sathaiyan and S. Visvanathan: *Bulletin of electrochemistry*, 1996, vol. 12 (7-8), 408-410
- [11] Wei-Ting Chen, Chin-Chi Ma, Et al.: *Applied Energy*, 2012, vol. 100, pp. 187-192.
- [12] P.F.A. Prado and L.A.M. Ruotolo: *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, vol. 4, pp. 3283-3292.

V.3-DISOLUCIÓN ANÓDICA Y ELECTRODEPÓSITO DE IRIDIO EN MEDIO ÁCIDO, PROVENIENTE DE BOQUILLAS DE HORNO DE ARCO ELÉCTRICO

S.S. Serrano López^{a,*}, V. E. Reyes Cruz^a, M. A. Veloz Rodríguez^a, G. Urbano Reyes^a, J. Hernández Ávila^a

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo

* Autor de correspondencia: ssaelserrano@gmail.com

RESUMEN

El iridio es considerado un material de interés desde el punto de vista tecnológico e industrial, debido a sus propiedades físicas, químicas y electrocatalíticas^[1-3]. Dado que las fuentes naturales para su obtención son limitadas y la demanda de iridio en la industria seguirá creciendo, es necesario su recuperación a partir de materiales postconsumidos empleando técnicas más selectivas que las técnicas tradicionales (pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas). En el presente trabajo se estudiaron las técnicas electroquímicas para la recuperación de iridio en forma de complejos metálicos en medio de cloruros y su posterior recuperación en forma metálica sobre electrodos de carbón vítreo (CV), acero inoxidable (304) y titanio (Ti) para su mejor disposición. Los resultados indican que el HCl a concentración de 2 M genera la formación de especies de Ir (III y IV) imponiendo una densidad de corriente de 3.5×10^{-1} mAcm⁻². Obteniéndose una concentración de 36.001 ppm de Ir en un proceso escalonado de lixiviación. Los estudios de electrodeposición indican que el sustrato con mayor depósito de Ir es acero inoxidable A304 con una masa de 1 mg aplicando una corriente constante -4.7×10^{-2} A durante 7200 s. Estos resultados establecen las condiciones de proceso más económico, selectivo y amigable con el medio ambiente.

Palabras Clave: Iridio, disolución, cloruros, electrodeposición, electroquímica

ABSTRACT

Iridium is considered a material of interest from the point of view of technological and industrial due to its physical, chemical and electrocatalytic properties^[1-3]. Since natural sources for their production are limited and demand for iridium in the industry will continue to grow, it is necessary to recover from materials postconsumidos using more selective than traditional techniques (pyrometallurgical and hydrometallurgical) techniques. In this work the electrochemical techniques for the recovery of iridium in the form of metal complexes in the middle of chlorides and subsequent recovery in metallic form on glassy carbon electrodes (CV) stainless steel (304) and titanium (Ti) were studied for best arrangement. The results indicate that the HCl concentration of 2 M. generates speciation Ir (III and IV) applying a current density of 3.5×10^{-1} mAcm⁻². Obtaining a concentration of 36.001 ppm Ir leaching in a process.

Studies indicate that the electrodeposition substrate more tank Ir is stainless steel A304 with a mass of 1 mg applying a constant current -4.7×10^{-2} A for 7200 s. This results establish the conditions for more economical, selective and process friendly to the environment.

Keywords: Iridium, dissolution, chlorides, electrodeposition, electrochemical

1. INTRODUCCIÓN

Los metales del grupo del platino son ampliamente utilizados en la industria por presentar alta, dureza y tener puntos de fusión más elevados, un caso particular de los elementos del grupo del platino es el iridio el cual se usa principalmente como material de aleación para platino para mejorar sus propiedades físicas. ^[4,5] En la industria cerámica es utilizado como recubrimiento de boquillas dosificadoras de hornos calentados por arco eléctrico, este recubrimiento genera en la pieza una alta resistencia al desgaste mecánico, la corrosión y soportar elevadas temperaturas con la finalidad de soportar tiempos prolongados del proceso industrial. En México no se extraen iridio, sin embargo el metal está presente en gran cantidad de productos que se comercializan como; brújulas, balanzas, bujías, crisoles, catalizadores de motor, patrones de peso, maquinaria y herramienta industrial que requiere resistencia a la abrasión y agentes oxidantes; el precio de la onza troy de iridio varía entre 1700 y 2000 USD ^[8]. Por sus propiedades y aplicaciones la demanda de iridio seguirá creciendo y los costos aumentarán ^[5-7] por lo que es necesario una alternativa para su recuperación de forma iónica y posterior recuperación metálica.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para realizar la lixiviación de iridio se prepararon los electrodos a partir de las placas metálicas cortadas en secciones de 25 mm² de materiales postconsumidos, se encapsuló la placa metálica con resina epóxica dejando expuesta la superficie de la placa que presenta el recubrimiento de iridio, se limpia la superficie expuesta de la placa metálica utilizando una lija # \geq 1500, con la finalidad de eliminar impurezas visibles y el exceso de resina. Se realizó un estudio de voltamperometría cíclica, cronoamperometría con la finalidad de encontrar las condiciones de corriente (i) y/o potencial (E) para la lixiviación del Ir. Se realizó el estudio de macroelectrólisis a tiempos largos con corriente controlados con la finalidad de disolver de manera selectiva el iridio de las placas metálicas en un sistema de dos electrodos. Las soluciones lixiviadas se utilizaron como electrolito para el estudio de electrodepósito de iridio en un sistema de dos electrodos sobre sustratos de Acero Inoxidable (A304), y Titanio (Ti) con la finalidad de encontrar las condiciones de corriente i y establecer el porcentaje de recuperación de iridio depositado. Se caracterizó el electrolito lixiviado y la superficie de los sustratos de depósito de Ir, por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP) y microscopía electrónica de barrido (MEB) respectivamente. Finalmente se realizó análisis gravimétrico con la finalidad de definir el porcentaje de recuperación de iridio en forma iónica y metálica

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ha sido demostrada la formación de especies complejas de iridio (III y IV) en presencia de cloruros ^[9]. Así mismo, análisis previos han demostrado que las placas metálicas tienen como base tungsteno y se encuentran recubiertas con iridio ^[10], por lo que es necesario realizar un control del área para lixiviar el iridio.

La figura 1 muestra el voltamperograma de placa PI2, en ácido clorhídrico 1 M embebida en resina en un intervalo de potencial entre -790 a 1700 mV vs ECS. El voltamperograma de la placa sin embeber (línea punteada) es mostrada con fines comparativos.

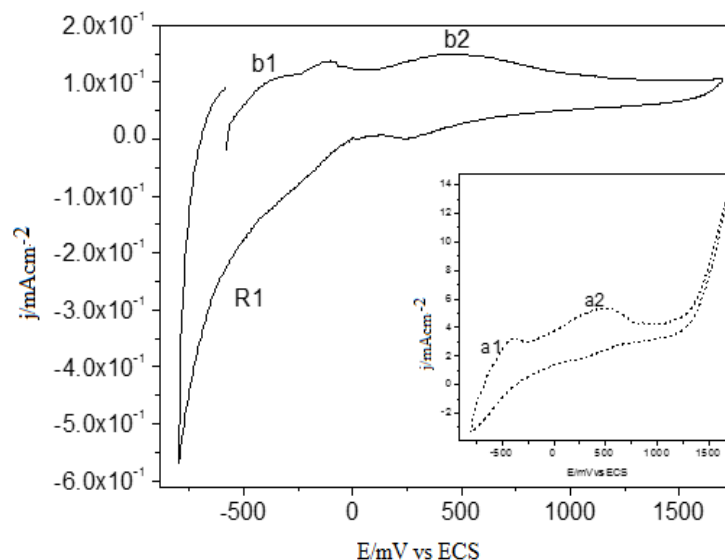


Figura 1. Voltamperogramas de PI2 realizados en ácido clorhídrico 1M en un intervalo de potencial de -790 a 1700 mV vs ECS, a una velocidad de barrido de 25 mVs⁻¹. Embebida en resina (línea sólida) y sin embeber (línea punteada).

En la figura 1 (línea sólida) se observan dos procesos de oxidación b1 y b2 en el intervalo de -740 a 1 mV (b1) y 100 a 1000 mV vs ECS (b2) respectivamente. Los cuales son atribuidos a la disolución de Ir ya que concuerdan con el potencial de oxidación indicado en la literatura ^[9]. Al invertir el barrido de potencial se observa un proceso de reducción (R1) antes de la evolución de hidrogeno en el intervalo de 1 a -740 mV vs ECS; el cual es atribuido a la reducción de Ir disuelto en el barrido directo o la reducción del medio.

Al comparar la respuesta voltamperométrica de las placas con y sin resina (curvas sólida y punteada) se aprecia que el proceso a4 de la curva punteada (ver ampliación) desaparece al embeber en resina y la densidad de corriente de los procesos de oxidación y reducción disminuye en un orden de magnitud de $1 \times 10^{-1} \text{ Acm}^{-2}$ en comparación de cuando esta embebida en resina (línea sólida).

Estos resultados permiten definir la corriente y potencial para llevar a cabo la electrolixiviación y electrodeposición de iridio; sin embargo, el intervalo es muy amplio, por lo que, se realizó un análisis cronopotenciométrico y cronoamperométrico con la finalidad de acotar las condiciones de potencial y corriente.

La figura 2 a) muestra los resultados del perfil cronopotenciométrico realizados a la placa P15a 1 M de HCl y la corriente anódica en el intervalo de 200 a 450 nA, La figura 2 b) muestra la curva de potencial vs densidad de corriente (j vs E) de la placa P18 obtenida de los perfiles cronoamperométricos en el intervalo de potencial de 300 a 1000 mV vs ECS.

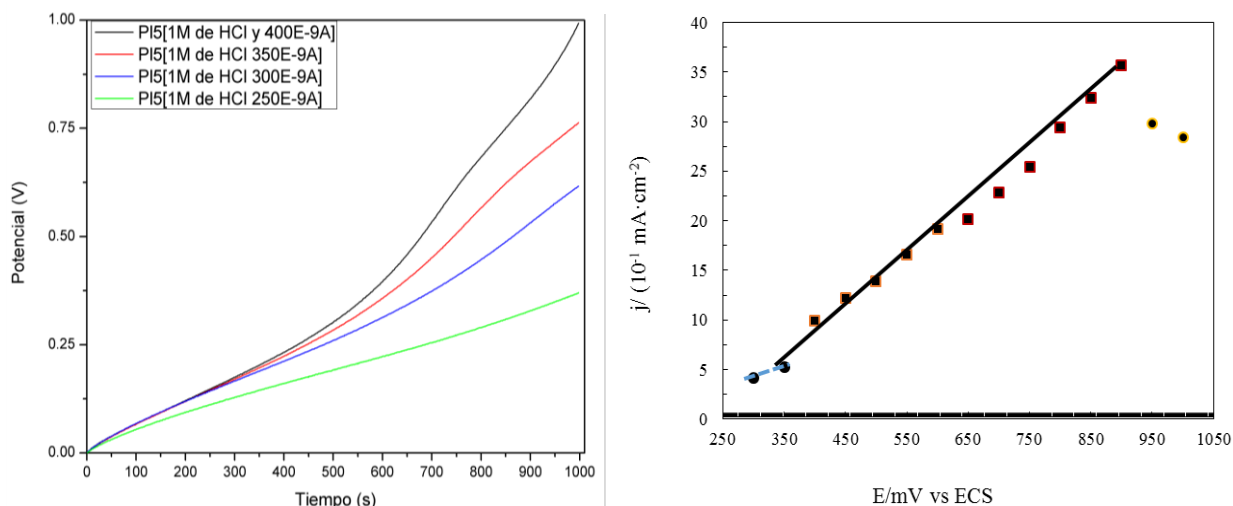


Figura 2. a) Perfil cronopotenciométrico de la placa 5 a concentración de 1 M de ácido clorhídrico
b) Curva j vs E obtenida de los perfiles cronoamperométricos de la placa metálica P18 en ácido clorhídrico 2 M

En la figura 2 a) se observan 2 pendientes que indica la presencia de 2 especies que se están disolviendo en este medio. Dichas especies podrían ser la oxidación del medio y las especies solubles de Ir (III) y (IV). También se aprecia que la segunda pendiente inicia en un potencial que oscila entre de 300 y 305 mV vs ECS. Por otra parte, en la figura 2 b) se aprecia que el proceso de disolución de Ir (III) se lleva a cabo en el intervalo de potencial de 300 a 350 mV vs ECS, mientras que la disolución de Ir (IV) se presenta en el intervalo de potencial de 350 a 1000 mV vs ECS. Este valor de potencial concuerda con el proceso b2 del estudio voltamperométrico (figura 1). Posteriormente se realizaron análisis a tiempos prolongados bajo las condiciones de potencial y corriente obtenidos en estos experimentos, los resultados indican que la mejor técnica para la electrolixiviación de iridio es cronopotenciometría; por lo que, se traslada el sistema a una celda de dos electrodos en HCl 2M.

La tabla 1 muestra los resultados de la lixiviación de iridio en el arreglo de celda de 2 electrodos utilizando placas previamente caracterizadas con un porcentaje de iridio mayor 1.19 % (m/m), utilizando como electrodo auxiliar grafito en electrolito de ácido clorhídrico 2 M aplicando una densidad de corriente de $3.5 \times 10^{-1} \text{ mAcm}^{-2}$ durante 7200 segundos.

La tabla 1 muestra los valores de iridio electrolixiviado, se puede observar que la concentración varía desde 0.133 hasta 3.666 ppm de Iridio, esta variación es ocasionada a las condiciones superficiales de la placa en contacto con el electrolito, estudios de caracterización^[10] indican que la superficie metálica contiene Cr, Si, Ca, elementos característicos para la generación de fibra cerámica los cuales están incrustados en el metal.

Con la finalidad de corroborar el lixiviado masivo de iridio, se realiza electrolixiviación a una placa durante un proceso escalonado a las mismas condiciones, obteniendo 36.001 ppm.

Tabla 1. Resultados de electrolixiviación de iridio a distintas placas consideradas como materiales postconsumidos.

Placa	Iridio lixiviado en ppm
M1	0.929
M2	3.129
M3	0.718
M4	1.243
M5	0.430
M6	0.133
M7	3.666
M8	1.687
M9	0.557

El electrodeposición se realiza utilizando como electrolito las soluciones obtenidas en el proceso de electrolixiviación que presenta una concentración de 3.666 ppm. Utilizando electrodos de titanio y acero inoxidable para el depósito y aplicando una corriente de -4.7×10^{-2} A durante 7200 segundos. Los depósitos sobre los sustratos de acero inoxidable y titanio se muestran en las figuras 3 y 4 respectivamente.

En la figura 3 se muestra con un aumento de 16X la formación del depósito de iridio en forma granular sobre la placa de Acero Inoxidable (A304). Además, se observa que el depósito es irregular y presenta una mayor cantidad de iridio en las partes laterales de la placa. La imagen a 100X muestra el aglomerado del depósito de iridio.

En la figura 4 se muestra una imagen con un aumento de 33X y se aprecia menor cantidad de gránulos de iridio sobre la placa de Ti en comparación con el A304. Sin embargo, al realizar la ampliación a 300X se puede observar un aglomerado granular de tamaño cercano a los 200 micrómetros.

La tabla 2 muestra el análisis de emisión de energía de los elementos de interés sobre el sustrato de titanio y acero inoxidable A304 obtenidos por EDS cuando se aplica una corriente de -4.7×10^{-2} A durante 7200 segundos la solución M7 con 3.666 ppm de iridio lixiviado.

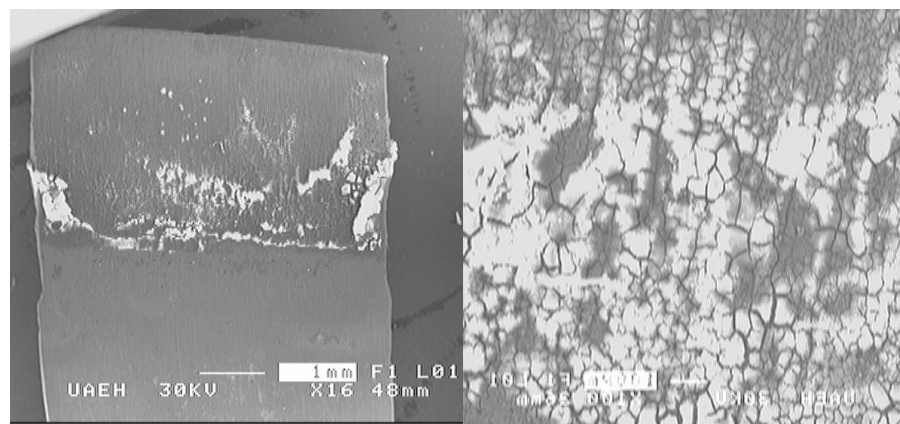


Figura 3. Microscopía de la placa de Acero Inoxidable A304 a magnificaciones de 16X y 100X.

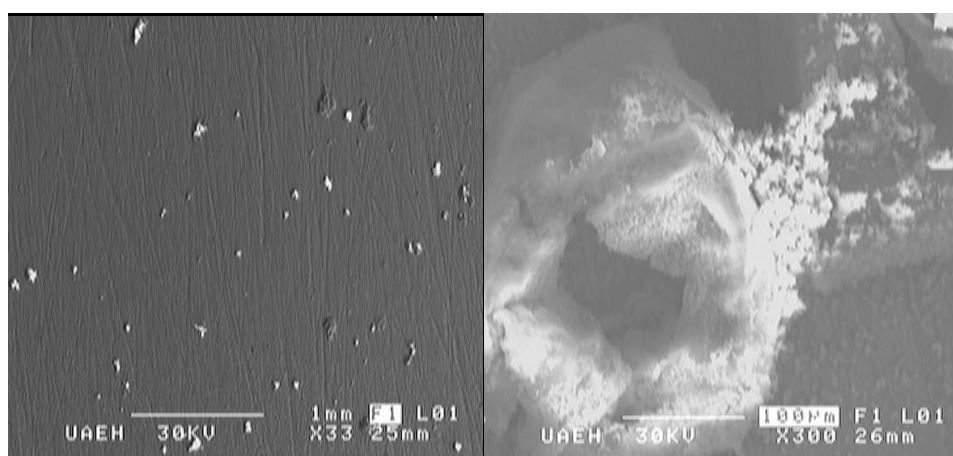


Figura 4. Microscopía de la placa de Titanio Ti a magnificaciones de 33X y 300X.

Tabla 2. Análisis de energía de emisión de los elementos depositados sobre el sustrato de titanio y acero inoxidable A304 a una magnificación de 1000X.

K. Ratio (calc)	% Elemental (m/m)	
	Sobre Titanio	Sobre Acero Inoxidable A304
Ir-L	1.10	1.11
WO ₃ -L	1.22	0.00
TiO ₂ -K	94.30	0.11
Fe ₂ O ₃ -K	2.75	69.55
CO ₂ -K	0.61	1.53
Cl-K	0.02	8.50
Cr ₂ O ₃ -K	0.00	19.20
Total	100.00	100.00

La tabla 2 indica que el contenido de iridio presente sobre el sustrato de titanio es de 1.10 % y 94.30% de Ti, y para el sustrato de acero inoxidable A304 un 1.11 % de Ir. Aunque el contenido presente de iridio es muy cercano, la adsorción y distribución de iridio sobre el acero inoxidable es mayor como se aprecia en las figuras 3 y 4.

Se realizó el análisis gravimétrico del proceso de electrodeposición el cual considera la diferencia de masa de las placas, antes y después del proceso de electrodeposición. La diferencia de peso proporciona la masa de iridio presente el sustrato. El depósito sobre acero inoxidable fue de 1 mg de Ir, lo que corresponde a un rendimiento de recuperación en forma metálica de 43.10 %. Es importante mencionar no fue posible obtener una diferencia de peso sobre el sustrato de titanio debido a la sensibilidad de la balanza analítica, sin embargo, si presento gránulos de depósito los cuales se muestran y se consideran en la microscopía y EDS.

4. CONCLUSIONES

Las técnicas electroquímicas se muestran como una alternativa viable para la recuperación de metales en su forma iónica y metálica. El análisis electroquímico de los materiales postconsumidos permitió definir las condiciones de formación de iridio en forma iónica y metálica.

Se recuperó hasta 36.001 ppm de iridio en forma iónica aplicando una densidad de corriente de $3.5 \times 10^{-1} \text{ mAcm}^{-2}$ durante 7200 segundos en HCl 2M y se recuperó 43.10% de iridio en forma metálica al aplica una corriente de $-4.7 \times 10^{-2} \text{ A}$ durante 7200 segundos la solución M7 con 3.666 ppm de iridio.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Wen-Ding Huang, Hung Cao, Sanchali Deb, Mu Chiao, J.C. Chiao (2011) A flexible pH sensor based on the iridium oxide sensing film, *Sensors and Actuators A*, 169; 1– 11
- [2] T. M. Silva, A. M. P. Simões, M.G.S. Ferreira, M. Walls, M. Da Cunha Belo (1998) “Electronic structure of iridium oxide films formed in neutral phosphate buffer solution” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 441; 5-12
- [3] Ingrid Anne Lervik, Mikhail Tsympkin, Lars-Erik Owe, Svein Sunde (2010) “Electronic structure vs. electrocatalytic activity of iridium oxide” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 645; 135–142
- [4] Michael, W.G. (2007). "Platinum-Group Metals." U.S. Geological Survey.
- [5] Hunt L. B. (1969). "Availability of the Platinum Metals." *Platinum Metals Rev*, 4: 126-138
- [6] Z. B. Bao, H. Murakami, Y. Yamabe-Mitarai (2011). “Effects of thermal exposure on Ir-based alloys with and without Pt coating” *Corrosion Science*, 53, 1224– 1229
- [7] Stéphane Fierro, Agnieszka Kapałka, Olivier Frey, Milena Koudelka, Christos Comninellis, (2010). “Microelectrode-array of IrO₂ prepared by thermal treatment of pure Ir” *Electrochemistry Communications*, 12, 587–591
- [8] George M. W. (2008). “Platinum-group metals” U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries (*USGS Mineral Resources Program*).
- [9] Sixto Sael Serrano López, Víctor Esteban Reyes-Cruz, Clara Hilda Rios-Reyes and María Aurora Veloz Rodríguez, (2014) “Thermodynamic study of Iridium in HCl: The effect of concentration” *Advanced Materials Research*. 976 doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.976.179

[10] S.S. Serrano López, V. E. Reyes Cruz, M. A. Veloz Rodríguez, g. Urbano Reyes (2016) “Evaluación de la lixiviación de iridio por técnicas electroquímicas” Memorias del XXXI congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica ISSN 2448-6191

V.4- OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE Cu, Ni y Sn CONTENIDOS EN E-WASTE

Carmen Cortés ^a, V. E. Reyes Cruz ^a, M. A. Veloz Rodríguez ^a, J.A. Cobos Murcia ^{a,b}

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
reyescruz16@yahoo.com.mx

^b Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Depto. de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito Constructor, Del. Benito Juárez, México D.F., C.P. 03940
catseven78@hotmail.com

* Autor de correspondencia: reyecruz16@yahoo.com.mx

RESUMEN

Se categoriza con el nombre de E-waste a todos los productos eléctricos y electrónicos que constituyen un desecho, al haber llegado al final de su vida útil. La fracción metálica de estos residuos representa una gran alternativa para la recuperación de metales valiosos entre los que se encuentran Cu, Ni y Sn. Las propiedades de los metales antes mencionados, los ubican dentro de una ventana de electro actividad muy alta en medios ácidos; por lo que pueden ser recuperados en sistemas electrolíticos de baja concentración bajo el efecto de un campo eléctrico. Es fundamental elucidar los intervalos de potencial de oxidación, como comportamiento característico de los metales, ya que las contribuciones energéticas de acuerdo a la concentración en la que se encuentren presentes modifican la cinética de su transformación. Es importante mencionar que dentro de las etapas de recuperación metálica selectiva de los sistemas como E-waste, es necesario realizarla en dos etapas principalmente: lixiviación y depósito. En el presente trabajo se evalúa la respuesta anódica de los metales de Cu, Ni y Sn contenidos en un electrodo compactado de E-waste con ácido nítrico al 10% como agente oxidante. Los resultados indican que para lograr la lixiviación de Ni y Sn con la menor interferencia de Cu, es necesario imponer potenciales por arriba de 1.0V vs SCE.

Palabras Clave: E-waste, Cobre, Níquel, Estaño, electrolixiviación.

ABSTRACT

It is categorized by the name of E-waste to all electrical and electronic products that are waste, because they have reached the end of its useful life. The metal fraction of the waste represents a great alternative for the recovery of valuable metals found among Cu, Ni and Sn. The properties of the above metals, locate them in a high electro activity window in acid media, so they can be recovered in low concentration electrolyte systems under the effect of an electric field. Is critical to elucidate the oxidation potential intervals as characteristic behavior of these metals, because the energy contributions according to the concentration at which they are present modify the kinetics of their transformation. It is noteworthy that in the steps of selective metal recovery systems like E-waste, is necessary to be perform mainly in two stages: leaching and deposits. This work presents the anodic response metals Cu, Ni and Sn contained in a compacted electrode of E-waste with 10% of nitric acid as an oxidizing

agent. The results indicate that to achieve leaching and Sn, Ni with the least interference of Cu it is necessary to impose potentials above 1.0V vs SCE.

Keywords: E-waste, Copper, Nickel, Tin, electroleaching.

1. INTRODUCCIÓN

Los desechos eléctricos y electrónicos, están constituidos por metales, plásticos y otras sustancias. Por ejemplo, un teléfono móvil puede contener 40 de los elementos de la tabla periódica incluyendo cobre (Cu), (Sn) y (Ni). La fracción metálica representa el 23% del peso de un teléfono, donde la mayor parte es cobre, mientras que el restante 77% se compone de plásticos y materiales cerámicos.

Si se considera la cantidad de teléfonos que se producen anualmente, se puede notar que los e-waste son una importante fuente de recuperación de metales valiosos. En la tabla 1 se muestran las principales aplicaciones de Cu, Sn. El Ni por su parte, no se tiene cuantificado, por lo general se encuentra acompañado de metales como: cobalto y cobre [1].

Tabla 1. Metales encontrados en los e-waste, de acuerdo a la demanda de 2012.

Metal	Producción t/y	Demanda para e-waste t/y	Principal aplicación
Cu	15 000 000	4 500 000	Cables, alambres, conectores
Sn	275 000	90 000	Soldaduras

La problemática de la recuperación de metales a partir de e-waste se ha realizado desde dos enfoques principalmente: la oxidación química y el depósito. Los agentes oxidantes empujados por diversos autores, van desde cianuros, tiosulfatos, FeCl_3 , agua supercrítica, agua regia hasta ácidos corrosivos de alta concentración como ácido sulfúrico. Sin embargo, es preciso emplear agentes oxidantes de baja concentración que permitan hacer más sustentable el proceso de oxidación selectiva [2].

Las técnicas de oxidación electroquímica, son una herramienta muy útil en sistemas multielementales como los de e-waste. En estas técnicas es necesario, encontrar la ventana de electroactividad que permita lograr la recuperación de los metales de interés. En el presente trabajo, se aborda esta problemática realizando un estudio voltamperométrico y cronoamperométrico de oxidación de las especies de Cu, Ni y Sn en un medio electrolítico de HNO_3 2.1M.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se empleó una celda típica de tres electrodos, en la cual el electrodo de trabajo consistió de una briqueta (compactado rectangular de 10g de polvo metálico comprimido a 25Ton, con dimensiones de 3x1.2x0.5 cm) y un contraelectrodo de titanio. Los potenciales encontrados en este trabajo serán reportados con respecto al electrodo de calomel (SCE).

Se efectuaron voltamperometrías lineales en dirección anódica desde 0.1 a 1.3V vs SCE, con una velocidad de 25mV/s. De igual manera, se realizaron cronoamperometrías imponiendo potenciales de 0.1V hasta 1.3V vs SCE en tiempos de electrólisis de 600s.

Todas las pruebas fueron realizadas en un potenciostato/galvanostato Princeton Applied Research con una interfaz del software Power Suite 5.0. Las soluciones obtenidas fueron caracterizadas mediante plasma acoplado inductivamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se ilustra el compactado metálico proveniente de los E-waste (briqueta) que fue utilizado como electrodo de trabajo. Se puede apreciar que en el compactado se tiene una distribución no homogénea de los diferentes metales presentes. Es importante mencionar que la presentación briqueta es una de las cuatro formas en que la empresa Corporación de Valores Reciclados S.A. de C.V. comercializa este producto a nivel internacional.

Antes de iniciar los estudios electroquímicos es necesario caracterizar mediante una técnica analítica precisa como Plasma acoplado inductivamente, el contenido de metales presentes en el polvo de E-waste.



Figura 1. Briqueta de 10g de E-waste compactado a 25Ton.

En la Tabla 2 se presentan las concentraciones promedio del polvo de E-waste contenido en un 1g. En ella se puede apreciar, que el elemento mayoritario es Cu con un 98.6% seguido de Ni y Sn con un 0.9 y 0.5%. Estos metales por su demanda en electrónica [1], representan un recurso valioso susceptible de ser recuperado selectivamente.

Tabla 2. Concentraciones de polvo metálico de E-waste obtenidas mediante ICP.

Elemento	ppm	%
Cu	18324	98.6
Ni	168.82	0.9
Sn	99.66	0.5

El comportamiento de los metales bajo el efecto del campo eléctrico está condicionado por i) la concentración de los metales presentes en el sistema, ii) el medio electrolítico utilizado y iii) la naturaleza de la superficie electroactiva. Con el fin de determinar los intervalos de potencial donde se

llevan a cabo los procesos de oxidación, de acuerdo a las condiciones específicas del sistema se llevan a cabo estudios voltamperométricos.

La figura 2, muestra las voltamperometrías lineales en sentido anódico que se realizaron a la briqueta de E-waste. En ella se puede observar que al incrementar el potencial, la corriente anódica aumenta progresivamente hasta 1.0V vs SCE, debido a la oxidación de los metales presentes en la briqueta. Sin embargo, después de este potencial, se tiene un aumento irregular de la corriente anódica. Este comportamiento en la corriente anódica es típico de interacciones galvánicas en sistemas multielementales. Al llegar a 1.3V vs SCE, se ve un aumento importante de la corriente anódica debido a la contribución de la reacción de evolución de oxígeno, que es muy abundante. Para acotar el intervalo de oxidación de los metales de interés (Cu, Ni y Sn) es necesario aplicar potenciales de 0.2 a 1.17 V vs SCE a tiempos de electrolisis 600 s.

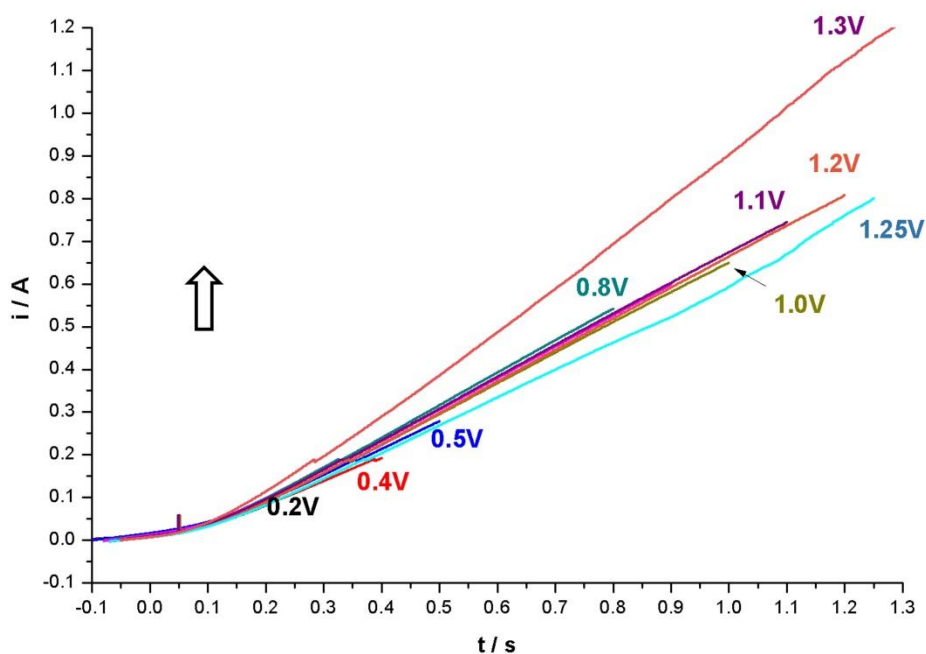


Figura 2. Voltamperometrías lineales en sentido anódico a 25mV/s de la briqueta de E-waste, empleando HNO_3 2.1M de 0.2V a 1.3V vs SCE.

La figura 3 muestra las cronoamperometrías de oxidación efectuadas a la briqueta de E-waste, con tiempos de electrolisis de 600s. Se puede observar que de la misma forma que en las voltamperometrías lineales, al incrementar el potencial hacia valores más positivos, la corriente anódica aumenta uniformemente hasta 0.8V vs SCE. Sin embargo, a partir de 0.9V y hasta 1.17V vs SCE la tendencia del aumento de corriente anódica es irregular. Este comportamiento confirma lo observado en las pruebas anteriores, estableciendo una zona de potencial donde comienzan las interacciones galvánicas de los metales presentes, además de la reacción de evolución de oxígeno que se intensifica, ya que aparece en 0.7V vs SCE.

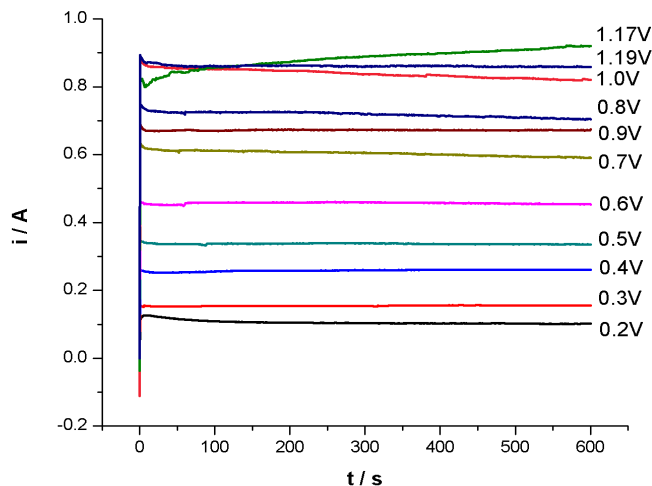


Figura 3. Cronoamperometrias de oxidación de la briqueta de E-waste, empleando HNO_3 2.1M imponiendo 0.2V a 1.17V vs SCE, en tiempos de electrolisis de 600s.

Es preciso, cuantificar los metales en solución con el fin de evaluar el efecto del campo eléctrico y el agente oxidante. En la figura 4 se muestran las concentraciones obtenidas mediante ICP de las oxidaciones realizadas en cada potencial. Se puede observar, que las concentraciones de los tres metales Cu, Ni y Sn conservan una tendencia al aumento, hasta que alcanzan un máximo en 1V vs SCE. Después de este potencial la concentración disminuye considerablemente con una tendencia a estabilizarse en potenciales 1.1V a 1.2V vs SCE. Esta fluctuación en las concentraciones indica que aunque la oxidación de Ni y Sn disminuye, es aún menor la oxidación de Cu. Por lo que para lograr la recuperación selectiva de Ni y Sn (con la menor inferencia de cobre) es necesario imponer un potencial por encima de 1.1 V. Además confirma el comportamiento observado en las cronoamperometrias y voltamperometrias con respecto a la aparición de una zona de potencial donde se tiene la predominancia de interacciones galvánicas.

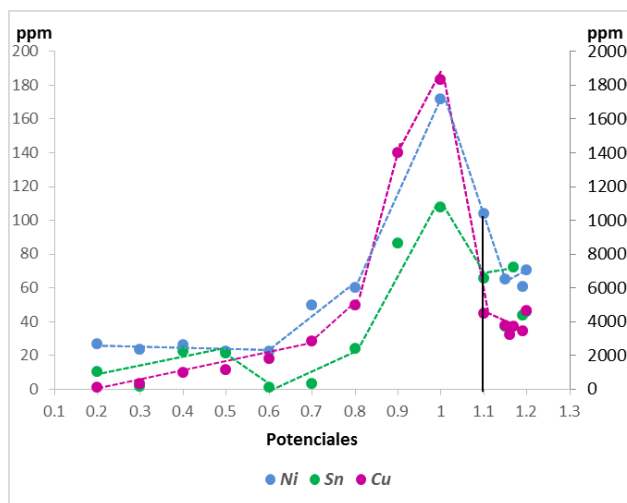


Figura 4. Concentraciones obtenidas mediante ICP de las cronoamperometrias efectuadas a la briqueta de E-waste.

4. CONCLUSIONES

Se puede concluir que en un sistema multielemental de E-waste, es necesario imponer potenciales por encima de 1.0V para lograr la oxidación de Ni y Sn con la menor interferencia de Cu en un medio electrolítico del 10% de HNO₃. Además en un sistema multielemental el comportamiento de la oxidación está sujeto a las interacciones galvánicas de los metales presentes en los E-waste.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Schlupe and co., M. (Julio de 2009). Recycling from e-waste to resources STEP program.
- [2]. Jadhov, U. (2012). Recovery of precious metals from industrial waste. *Journal of achievements in materials and manufacturing engineering* , 4 (2), 159-167.

V.5- ESTUDIO ELECTROQUÍMICO PRELIMINAR PARA LA OBTENCIÓN DE α -ALÚMINA A PARTIR DE CHATARRA DE ALUMINIO

J. C. García-Mayorga^{a*}, G. Urbano Reyes^a, M. A. Veloz Rodríguez^a, V. E. Reyes-Cruz^a, J. A. Cobos-Murcia, J. Hernández Ávila^a

^aUniversidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

^bConsejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Depto. de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito constructor, Deleg. Benito Juárez, Ciudad de México, CP 03940, México

*Autor de correspondencia: carlos931029@gmail.com

RESUMEN

La alfa-alúmina es un óxido de aluminio ($\alpha - Al_2O_3$) y es una cerámica avanzada termodinámicamente estable con altos valores de dureza, resistencia al desgaste y tiene una elevada estabilidad a altas temperaturas. En este trabajo se presenta un estudio electroquímico preliminar para la obtención de α -alúmina utilizando diferentes materiales como electrodos de trabajo (plata, titanio, aluminio, tungsteno y carbón vítreo) y partiendo de chatarra de aluminio como materia prima. En este estudio fue posible obtener un electrolito con iones Al^{3+} a partir de chatarra de aluminio disuelto en una solución 2.8 M de $NaOH$ en forma de $Al_2(SO_4)_3$. Los resultados voltamperométricos permitieron observar la respuesta electroactiva, limitada por la reacción de evolución de hidrógeno en los diferentes electrodos de trabajo, identificando algunos procesos de reducción y oxidación principalmente en el electrodo de aluminio. Mediante el estudio cronoamperométrico y el uso de un electrodo de aluminio como electrodo de trabajo se consiguió obtener un depósito con una tonalidad blanca y una morfología que va de irregular a esférica, indicando la presencia de óxido de aluminio de acuerdo con la literatura. En contraste, en los electrodos de tungsteno, titanio, carbón vítreo y plata no se obtuvo ningún depósito.

Palabras Clave: α -alúmina, reciclado de aluminio, residuos, chatarra de aluminio, electroreducción.

ABSTRACT

Alpha alumina is an aluminum oxide ($\alpha - Al_2O_3$) and an advanced ceramic, thermodynamically stable with high hardness values, wear resistance and has high stability at high temperatures. This paper presents a preliminary electrochemical study to obtain α -alumina using different materials as working electrodes (silver, titanium, aluminum, tungsten and glassy carbon) and from aluminum scrap as raw material. In this study was possible to obtain an electrolyte with Al^{3+} ions from scrap aluminum dissolved in a 2.8 M $NaOH$ solution, as $Al_2(SO_4)_3$. Voltammetric results allowed observing the electroactivity response, limited by the reaction of hydrogen evolution in the different working electrodes, identifying some mainly reduction processes and oxidation in the aluminum electrode. Through of chronoamperometric study and aluminum electrode as working electrode, was achieved to

obtain a deposit with a white hue and morphology ranging from spherical to irregular, indicating the presence of aluminum oxide, according to the literature. In contrast, in the electrodes of tungsten, titanium, glassy carbon and silver, no deposit was obtained.

Keywords: α -alumina, aluminum recycling, waste, aluminium scrap, electrowinning of aluminium.

1. INTRODUCCIÓN

La alúmina (Al_2O_3) u óxido de aluminio formado en la naturaleza, se presenta en distintos minerales tales como: corindón (Al_2O_3), diáspora ($Al_2O_3 \cdot H_2O$), gibbsita ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), y más comúnmente como la bauxita, que es una forma impura de la gibbsita [1]. Dentro de estas fases de la alúmina, el corindón conocido también como α -alúmina, es considerada una cerámica avanzada debido a su amplio campo de aplicación tanto tecnológico como industrial. Esta se caracteriza por ser termodinámicamente estable con una alta dureza, resistencia al desgaste y sobre todo por tener una elevada estabilidad a altas temperaturas [2]. Además, se considera que es altamente cristalina con grandes volúmenes de microporos y macroporos en su preparación [3]. Entre sus principales usos está el empaquetamiento electrónico, cerámica resistente a la corrosión, cerámica traslúcida, catálisis, sensores, aislantes y hablando más generalmente en los campos de materiales biomédicos, fines militares y de la electrónica [1-4].

Se han reportado distintos métodos para la síntesis de la α -alúmina, entre los que se encuentran:

- ✓ Síntesis hidrotermal partiendo de hidróxido de aluminio ($\gamma - Al(OH)_3$) en condiciones ácidas o alcalinas, con presiones de trabajo de 6.9 a 14.5 Mpa y temperaturas que van desde entre 380 y 435 °C y los 900 y 1200°C. Se favorece su síntesis con la presencia de “semillas” de α -alúmina o $[Al(C_2O_4)_x(OH)_y]$, donde el rango de tamaño de partícula obtenido se encuentra entre los 100 nm y las 40 μm [5, 6].
- ✓ Síntesis por combustión, donde se emplea nitrato de aluminio de grado reactivo $[Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ y urea $[(NH_2)_2CO]$. La temperatura de síntesis reportada es de 500 °C y el producto obtenido es recocido en un intervalo de temperaturas de 600 a 1000 °C. El tamaño de partícula obtenido es de aproximadamente 500 nm [7].
- ✓ Deposición química en fase vapor (CVD), donde la α - Al_2O_3 es producida por reacción a altas temperaturas (750 a 900 °C) del $AlCl_3$ vaporizado y vapor de agua. El resultado es una mezcla de polvos de γ y α - alúmina con un tamaño de partícula de 50 nm. Para incrementar el contenido de fase α , el polvo se trata térmicamente a temperaturas superiores a los 1200 °C [8].
- ✓ Precipitación a bajas temperaturas en el que se usa la técnica de “siembra”. En este método se emplea nitrato de aluminio nona-hidratado $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ y urea, empleando dos tipos de partículas de α -alúmina como semillas cristalinas, nano-alúmina con un tamaño de 150 nm y micro-alúmina de 35 a 50 μm . Las temperaturas de síntesis reportadas son de 80 °C para la reacción y un recocido que va desde 500 hasta los 900 °C para la completa transición de γ -alúmina a α -alúmina [9].
- ✓ Hidrólisis por dos pasos e hidrólisis doble catión-anión inversa. Estos métodos emplean como reactivos $Al(OC_3H_7)_3$, $C_6H_{12}O_6$ y polivinilpirrolidona y $NaAlO_2$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ y $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Los resultados obtenidos confirman la obtención de nanopartículas con un tamaño menor a los 50 nm y la obtención de plaquetas cúbicas con un espesor de

aproximadamente 20 nm. Las temperaturas reportadas van desde los 550 °C hasta los 1300 °C [10, 11].

- ✓ Se ha reportado también un método que utiliza latas de aluminio de desecho, en él se emplea una solución ácida 5 M de *HCl* para disolver las latas. Posteriormente se preparó el precursor de alúmina añadiendo gota a gota la solución ácida con una bureta en un polímero 50 vol% lineal (bisfenol-A-epichloridrine) solución disuelta en etanol. Este material es precipitado con hexametilentetramina y tratado térmicamente en un rango de temperaturas que van desde los 400 a los 1400 °C [12].

Generalmente estos métodos emplean altas temperaturas, procedimientos complejos y una gran variedad de reactivos químicos relativamente costosos.

Técnicas de electrosíntesis emergentes como electrogeneración de base, oxidación anódica, y la síntesis de CA (corriente alterna) proporcionan rutas alternativas sencillas y de bajo costo a la síntesis de películas delgadas y recubrimientos cerámicos, materiales en partículas nanométricas, y fases metaestables [13].

En estudios recientes se ha investigado la obtención de plantillas nanoporosas de alúmina mediante el método novedoso de anodizado del aluminio vía electroquímica [14]. Se estudia sistemáticamente la influencia del control ejercido sobre los distintos parámetros que intervienen en el proceso de síntesis, como el voltaje aplicado, temperatura de anodizado y la composición del medio ácido electrolítico, sobre sus características de porosidad, tamaño de poro, ordenamiento de este compuesto.

En este trabajo se presenta un estudio electroquímico preliminar con el propósito de obtener α -alúmina, utilizando diferentes materiales como electrodos de trabajo (plata, titanio, aluminio, tungsteno y carbón vítreo) y utilizando una solución de aluminio preparada a partir de chatarra de aluminio como materia prima.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Solución de aluminio

Para preparar la solución de aluminio se utilizaron latas de desecho que fueron cortadas de manera que solo se utilizara el cuerpo de la lata, debido a que contiene cantidades de impurezas menores (magnesio, manganeso, hierro y cobre). Posteriormente se eliminó completamente la película o pintura en ambos lados sobre la superficie de la lámina, mediante un proceso manual y jabón. El tamaño de la lámina se redujo recortando las piezas de las latas a un tamaño aproximado de 0.4 cm por lado, con el fin de aumentar el área superficial para su fácil disolución. Se pesa un gramo de la lámina recortada y se le agrega 25 mL de una solución preparada 2.8 M de NaOH. Esto debido a que las soluciones alcalinas o bases fuertes (que contienen iones OH^-) atacan la capa de óxido de aluminio formada en la superficie de manera natural y entonces es posible atacar el metal. Una vez que la lámina de aluminio se disolvió completamente bajo agitación, la solución resultante se filtró para eliminar la fracción insoluble.

Posteriormente, a dicha solución se le adicionó 25 mL 6 M de H_2SO_4 con la finalidad formar un precipitado blanco insoluble en agua de $Al(OH)_3$; además de neutralizar el exceso de NaOH. Se eliminó la fracción soluble por decantación y se enjuaga el precipitado con 25 ml de agua desionizada. Al precipitado se le añadieron 25 ml de agua desionizada y 15 mL de una solución 6 M de H_2SO_4 , calentando en una parrilla eléctrica a 60°C y bajo agitación. El resultado fue una solución de

$Al_2(SO_4)_3$, el cual es un compuesto iónico soluble en agua que se utilizará para el estudio voltamperométrico. A esta solución resultante se le determinó la composición química para identificar la presencia de Al, esto por la técnica de acoplamiento inductivo de plasma (ICP) obteniendo una concentración aproximada de 9285 ppm o mg/L.

2.2 Celda electroquímica

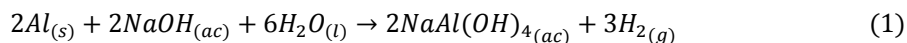
Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos con capacidad de 100 ml. Se utilizó una malla de Ti recubierta con Ru como contraelectrodo y un electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia. Los valores de potencial fueron reportados con respecto al electrodo de calomel (SCE). Para los electrodos de trabajo se utilizaron algunos materiales como tungsteno, plata, titanio, carbón vítreo y aluminio. Se renovó su superficie antes de cada experimento puliendo con papel lija (1400 #) y paño; posteriormente enjuagando con acetona y agua desionizada.

Como electrolito se utiliza la solución preparada con chatarra de aluminio a pH 4.35 que se ajusta con NaOH, preparado con agua desionizada ($15,2 \text{ cm m}\Omega^{-1}$ de la resistencia específica) y reactivos de grado analítico. No fue necesario el burbujeo de la solución con nitrógeno o argón para desplazar el oxígeno disuelto, debido a que se pretende tener el óxido de aluminio (Al_2O_3) con la deducción del oxígeno disuelto o con reducción del agua. Para el estudio electroquímico se aplicó la técnica de voltamperometría cíclica y cronoamperometría, utilizando un potencióstato de la marca PAR modelo 263A. Todos los experimentos se llevaron a cabo bajo agitación. Los voltamperogramas se iniciaron a partir del potencial de 0.0 V con una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} a diferentes potenciales de inversión negativa.

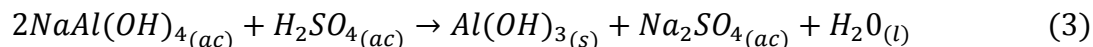
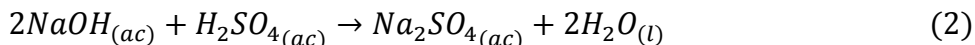
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Preparación de la solución

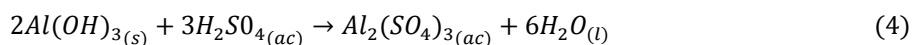
La solución de aluminio se preparó pesando 1 gr de chatarra de aluminio, previamente cortada y limpia (sin cubrimiento de pintura o laca). La disolución se realizó con una solución de 25 ml de NaOH a una concentración 2.8 molar en agitación, según la siguiente reacción:



Debido a que la reacción es exotérmica, durante la disolución se alcanza aproximadamente una temperatura de 80 °C. Una vez que la solución alcanza la temperatura ambiente, se agrega una solución de H_2SO_4 8 M para neutralizar el exceso de hidróxido. Además el H_2SO_4 también convierte al ion $Al(OH)_4^-$ en $Al(OH)_3$ que es insoluble en agua, por lo que precipita:



El precipitado se decantó y se lavó con el fin de retirar las impurezas y residuos de sulfato de sodio. Posterior a esto, se agregaron 25 ml de agua y se aplicó temperatura hasta los 60 °C bajo agitación, agregando aproximadamente 15 ml 6 M de H_2SO_4 , disolviendo completamente el precipitado de acuerdo con la siguiente reacción:



Una vez que se obtiene la solución de aluminio que se utilizará como electrolito de trabajo en el estudio electroquímico y debido a que éste presenta un pH muy bajo (cerca a cero), se ajusta a pH 4 para facilitar el depósito de aluminio, agregando pequeñas cantidades de $NaOH$.

3.2 Estudio voltamperométrico

Para lograr la síntesis de alfa alúmina primero se propuso generar el depósito de aluminio y su posterior oxidación, a partir de la solución preparada como electrolito. Está reportado en la literatura que la limitación para conseguir depósitos metálicos de aluminio en soluciones acuosas, es debido a que el aluminio tiene una fuerte afinidad al oxígeno y su potencial de reducción generalmente es muy negativo (-1.67), posterior a la reducción de hidrógeno [15]. Por lo tanto, para identificar el proceso de reducción de aluminio se realizaron algunas voltamperometrías empleando electrodos de titanio, tungsteno, aluminio, carbón vítreo y plata ya que cambiando el material cambia la respuesta del electrolito. Se consideró el potencial estándar de reducción del aluminio (-1.68 V) para establecer algunos potenciales de estudio. La Figura 1 muestra las respuestas voltamperométricas con los diferentes electrodos en la solución preparada de aluminio. Los voltamperogramas se iniciaron a partir de un potencial de 0.0 V en dirección catódica a diferentes potenciales de inversión negativa y un potencial de inversión positivo de 1.0 V, finalizando posteriormente en 0.0 V para cerrar el ciclo.

Como se muestra en la figura 1 (A, B, C, D), cuando el barrido de potencial inicia en dirección negativa, se observaron valores de corriente cercanos a cero en un amplio intervalo de potencial, hasta donde comienza a descender la corriente debido al proceso de reducción del medio y la consecuente evolución de H_2 . Sin embargo, los electrodos mostraron diferentes potenciales para el inicio de este proceso, como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 1. Potenciales negativos del inicio de la reducción del medio obtenidos en los diferentes electrodos de trabajo en una solución de $Al_2(SO_4)_3$ a pH de 4.35.

Electrodo	Potencial de reducción (V)
Titanio	-1.20
Tungsteno	-0.75
Carbón Vítreo	-1.05
Aluminio	-1.48
Plata	-0.90

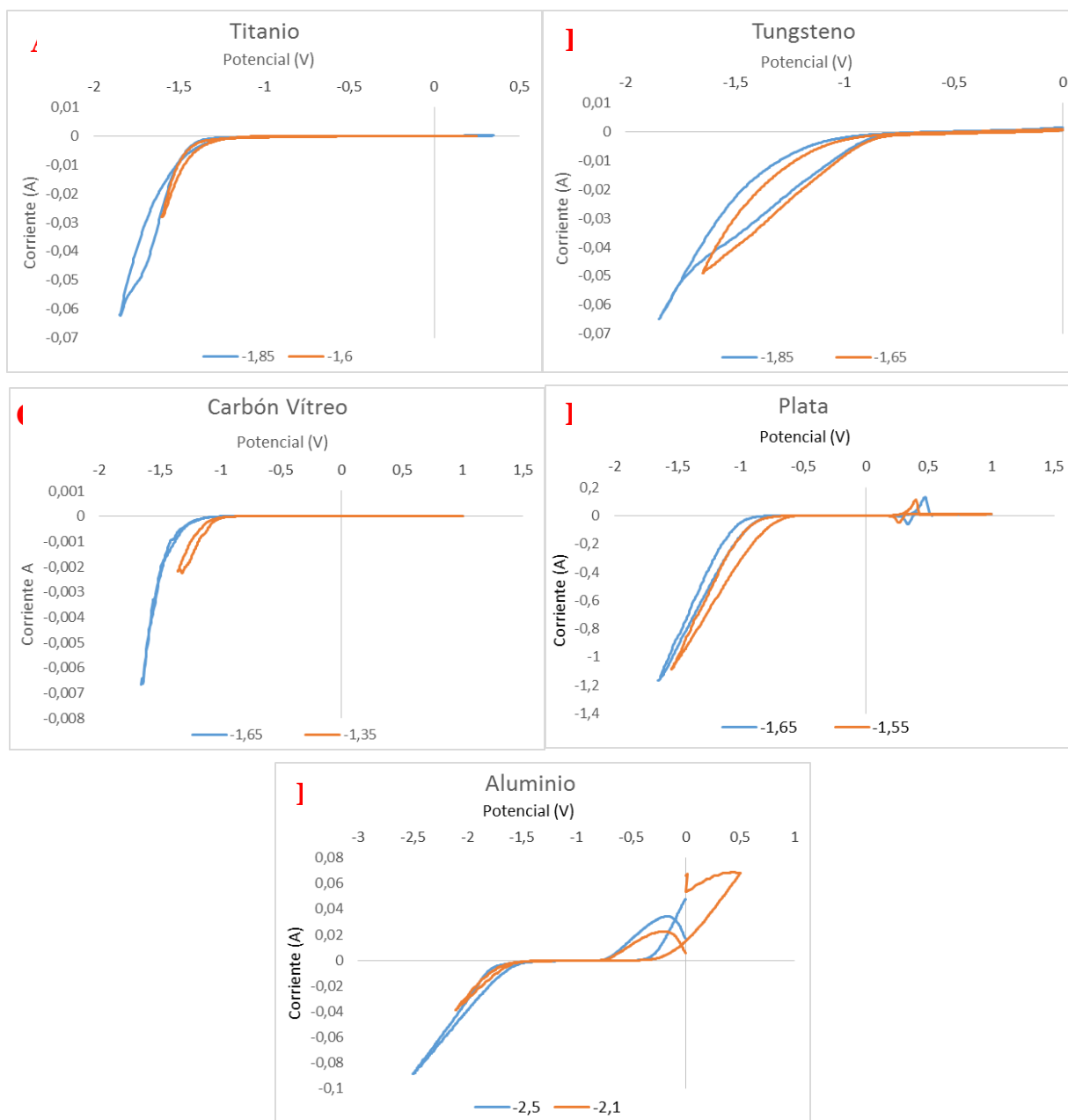


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en dirección negativa sobre los electrodos de: A) Titanio, B) Tungsteno, C) Carbón Vítreo, D) Plata y E) Aluminio a una velocidad de barrido de 10 mV/s. Estos estudios se realizaron con un electrolito de $Al_2(SO_4)_3$ a un pH de 4.35 y una concentración de iones de aluminio de 9.285 mg/L.

Al invertir la dirección del barrido, se pudo observar que una vez que la corriente toma nuevamente valores cercanos a cero, no se presenta ningún proceso de oxidación o reducción en todos los valores de potenciales positivos. Sin embargo, en el electrodo de plata fue diferente (Figura 1D), ya que en este se observó un proceso de oxidación y posteriormente un proceso de reducción al invertir el barrido en los potenciales positivos. Este proceso fue asociado a una respuesta de la reacción electroquímica del electrodo de plata en presencia de los iones sulfato presentes en el medio. Esto se corroboró con un

estudio donde no está presente el aluminio en el electrolito soporte (blanco), como se muestra en la Figura 2. Además, derivado de esta reacción se produjo un compuesto blanco sobre la superficie del electrodo que corresponde al Ag_2SO_4 , que se formó en ambos medios, con presencia y sin presencia de Al^{3+} .

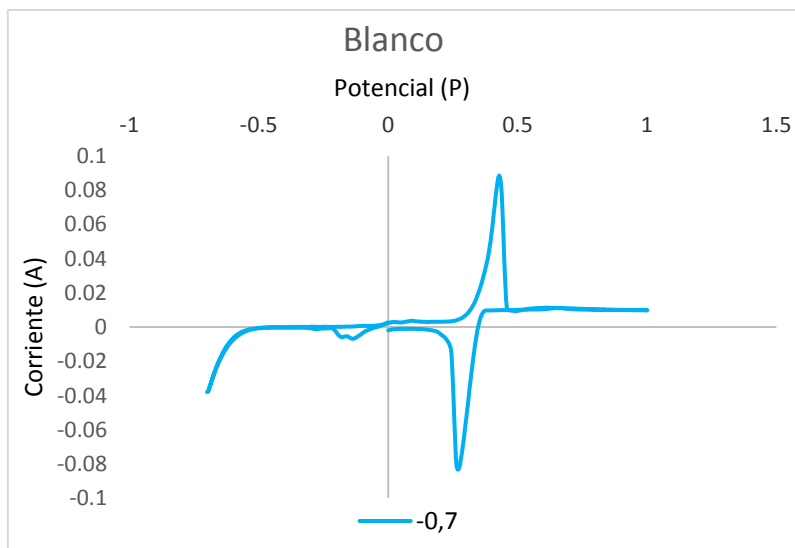


Figura 2. Voltamperograma cíclico en dirección negativa obtenido sobre un electrodo de plata a una velocidad de barrido de 10 mV/S, en una solución de H_2SO_4 6 M a pH de 4.35.

En contraste, en el electrodo de aluminio (Figura 1E) la corriente positiva se incrementó al iniciar el barrido hacia la dirección negativa, mostrando un proceso de oxidación asociado a la oxidación de la superficie del electrodo. Este hecho es muy probable, debido a que la superficie del electrodo quedó expuesta con aluminio metálico después de haber eliminado la capa superficial de Al_2O_3 durante el pulido para la preparación del electrodo. Posteriormente la corriente adquiere valores cercanos a cero en un amplio intervalo de potencial, hasta donde comienza a observarse el inicio del proceso de reducción. Cabe señalar que el electrodo de aluminio es el que presentó un potencial más negativo para el inicio del proceso de reducción y la evolución de H_2 (ver Tabla 1). Al invertir la dirección del barrido hacia potenciales positivos se observó un incremento de la corriente positiva en aproximadamente -0.28 V mostrando nuevamente un proceso de oxidación, pero desplazado hacia potenciales más positivos con respecto al observado al inicio del barrido. Este comportamiento se atribuyó a una especie depositada sobre el electrodo, aunque también podría indicar la contribución de la oxidación de la superficie del electrodo. Con el fin de corroborar esta hipótesis se realizó un estudio cronoamperométrico imponiendo diferentes potenciales de reducción sobre electrodos de aluminio, durante tiempos prolongados, para determinar si existe la presencia de algún depósito.

3.3 Estudio cronoamperométrico

Las cronoamperometrías se realizaron imponiendo potenciales de reducción de entre 2.0 V y 2.5 V vs SCE durante 2,400 segundos. La figura 3 muestra los resultados obtenidos, donde se observa que el comportamiento de la corriente es muy estable. Además, se observó que al emplear valores del

potencial impuesto menos negativos, la corriente registrada también disminuye, a excepción de aquella correspondiente al potencial de -2.1 V.

En este análisis, también se recuperaron los electrodos de trabajo para identificar si se presentaba algún depósito. Como se muestra en la figura 4, los resultados fueron satisfactorios debido a que se pudo observar un depósito sobre la superficie de los electrodos. Al comparar estos resultados contra los depósitos obtenidos sobre los electrodos, uno de los mejores depósitos visibles es el del potencial impuesto a -2.1 V (Figura 4E), debido a que se observó aparentemente una mayor cantidad de depósito.

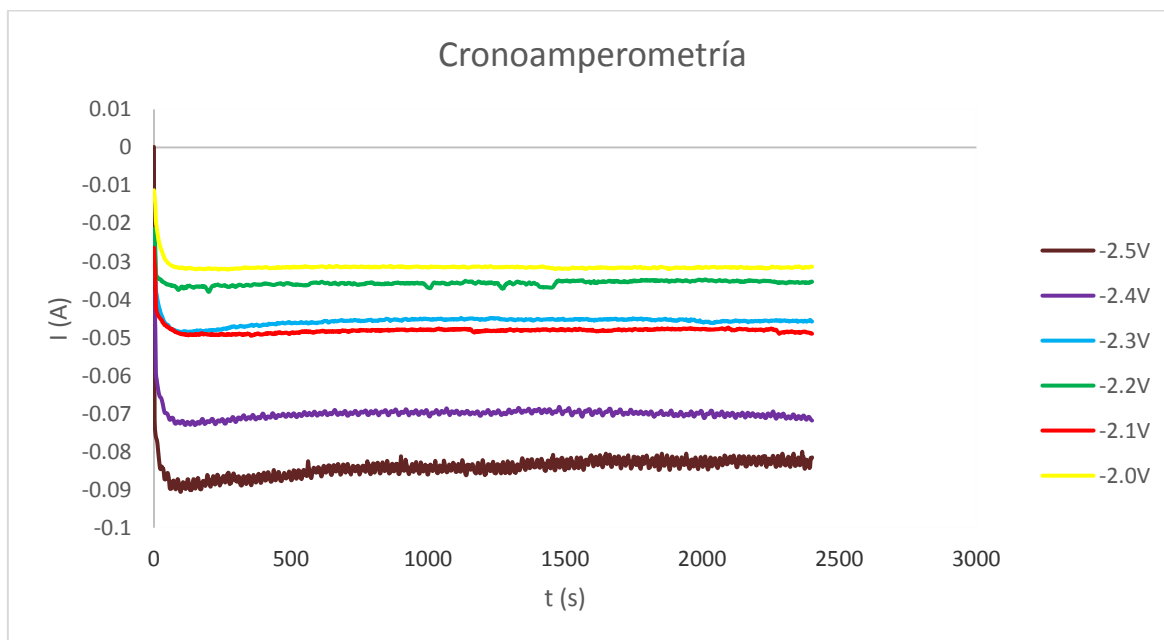
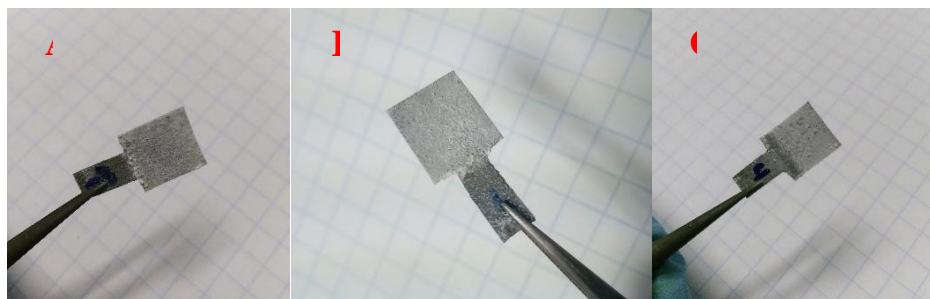


Figura 3. Cronoamperogramas obtenidos sobre un electrodo de aluminio a diferentes potenciales de reducción, solución de $Al_2(SO_4)_3$ a pH de 4.35.

Como se pudo corroborar en este estudio, los potenciales por encima de los -2.0 V generan depósitos sobre el electrodo. Cabe mencionar que este mismo estudio se aplicó en los otros electrodos de trabajo (titanio, tungsteno, carbón vítreo y plata) en dichos potenciales, donde no se observó la presencia de algún depósito (los resultados no se muestran en este trabajo). Dichos depósitos obtenidos en los electrodos de aluminio presentaron una tonalidad blanca con una morfología irregular a esférica a simple vista, lo cual pudiera indicar la presencia de un óxido de aluminio de acuerdo con la bibliografía [16].



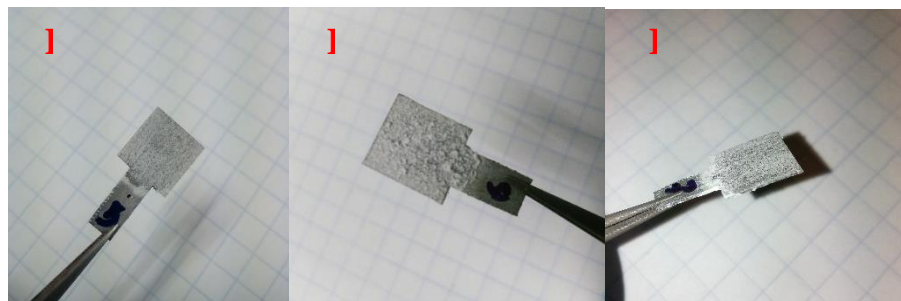
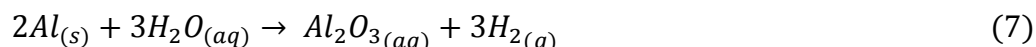
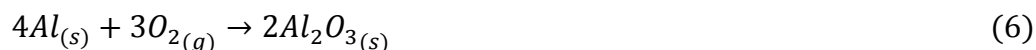
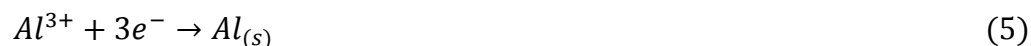


Figura 4. Imágenes de los depósitos obtenidos sobre electrodos de aluminio a distintos potenciales reductivos: A) 2.5 V, B) 2.4 V, C) 2.3 V, D) 2.2 V, E) 2.1 V y F) 2.0 V

El supuesto de haber obtenido un óxido de aluminio (Al_2O_3) está respaldado por el hecho de que el aluminio forma también compuestos covalentes, a pesar de su elevada energía de ionización; así como su relación carga/radio (Al^{3+}) comparada con otros cationes. El potencial de reducción teórico para obtener aluminio metálico (Al^{3+}/Al^0) es -1.676 V; sin embargo, debido al tipo de medio acuoso presente se espera que se oxide fácilmente. Esto debido a que el aluminio metálico depositado (reacción 5) reaccionará inmediatamente con el oxígeno disuelto o con el agua del medio electrolítico (reacción 6 y 7, respectivamente) [17]. Este proceso parece ocurrir, debido a que cuando la superficie del electrodo se comienza a cubrir con el depósito, éste reacciona para oxidarse de manera espontánea. Se ha reportado en la bibliografía que algunos elementos como el aluminio en estado pulverulento reaccionan vigorosamente descomponiendo el agua y liberando hidrógeno [18].



Con el fin de identificar el tipo de especies presentes en los depósitos obtenidos, además de identificar su morfología, se utilizará Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en estudios posteriores.

4. CONCLUSIONES

Fue posible obtener un electrolito con Al^{3+} a partir de chatarra de aluminio disuelto en 2.8 M de $NaOH$, que se empleó para realizar el estudio electroquímico en la obtención de α -alúmina. Los resultados de voltamperometría cíclica, permitieron observar la ventana de electroactividad limitada por la evolución de hidrógeno en los diferentes electrodos de trabajo, identificando algunos procesos de reducción y oxidación principalmente en el electrodo de aluminio. Los electrodos de tungsteno, titanio, carbón vítreo y plata, no mostraron la presencia de alguna especie reducida en el estudio voltamperométrico y cronoamperométrico. Mientras que en el electrodo de aluminio se presentó un depósito con una tonalidad blanca y una morfología irregular a esférica a simple vista, de acuerdo con la bibliografía esto indica que es muy probable la obtención de un óxido de aluminio. Es necesario realizar estudios de MEB y DRX para identificar las especies presentes y su morfología.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al AACTYM-UAEH por brindar su apoyo y la disponibilidad de los equipos e instalaciones para realizar los experimentos. J. C. García-Mayorga quiere agradecer al CONACYT por la beca otorgada para realizar sus estudios de Maestría en Ciencias de los Materiales.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Davis; School of doctoral studies of the EU. 2010.
- [2] P. Auerkari; VTT Manufacturing Technology. 1996.
- [3] T. Shirai, H. Watanabe, M. Fuji y M. Takahashi; Nagoya Institute of Technology. Págs. 23-31, 2009
- [4] T. D. Pham, M. Kobayashi y Y. Adachi; SciVerse ScienceDirect. Págs. 148-157, 2013
- [5] L. Suchanek; The American Ceramic Society. Págs. 399-412, 2009.
- [6] J. S. Lee, H. S. Kim, N.-K. Park, T. J. Lee y M. Kang; Chemical Engineering Journal. Págs. 351-360, 2013.
- [7] B. Sathyaseelan, I. Baskaran y K. Sivakumar; Nanoscience Letters. Págs. 69-74, 2013.
- [8] K. Inoue, M. Hama, Y. Kobayashi, Y. Yesuda y T. Morita; ISRN Ceramics. 2013.
- [9] P. Wong y M. Robinson, «Chemical vapor deposition of polycrystalline alumina,» Págs. 617-621, 1970.
- [10] T. Yan, X. Guo, X. Zhang, Z. Wang y J. Shi; Materials Research Bulletin. Págs. 21-28, 2016.
- [11] Z. Zhu, S. Cheng y H. Liu; Materials Letters. Págs. 720-723, 2015.
- [12] K. A. Matori, L. C. Wah, M. Hashim, I. Ismail y M. Zaid; Molecular Sciences. Págs. 16812-16821, 2012.
- [13] G. Helen y P. Kamath; American Chemical Society. Págs. 1195-1204, 2000.
- [14] V. Vega; Fabricación y caracterización de materiales nanoestructurados obtenidos mediante técnicas Electroquímicas. 2012.
- [15] D. Pradham y R. Ramana; Metallurgical and materials transactions B. 2012.
- [16] M. Zhang, V. Kamavaram y G. Ramana; Journal of Materials. 2003.
- [17] H. Odetti y E. Bottani; Introducción a la química inorgánica. Págs. 123-129, 2006.
- [18] E. Meyer; Chemistry of Hazardous Materials Prentice-Hall. Págs. 156-184, 1997.

V.6- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA (AgNPS) OBTENIDAS MEDIANTE QUÍMICA VERDE

L. García Hernández^{1*}, P.A. Ramírez Ortega¹, D. Arenas Islas¹, M.U. Flores Guerrero¹

¹Centro de Desarrollo en Nanotecnología, Área Electromecánica Industrial, Universidad Tecnológica de Tulancingo. Camino a Ahuehuetitla No. 301 Colonia Las Presas, Tulancingo, Hidalgo, C.P. 43642, México

*Autor de correspondencia: laura.garcia@utec-tgo.edu.mx

RESUMEN

En los últimos años la síntesis verde de nanopartículas metálicas ha tenido un gran auge debido al uso de extractos vegetales, que han mostrado su viabilidad frente a los métodos físicos y químicos con el uso de extractos de plantas. Por lo tanto, surge la necesidad de identificar algunas especies que posean la capacidad de para la síntesis de nanopartículas metálicas. El extracto de la especie *Cupressus goveniana* que se caracterizó por FTIR, indicando la presencia de grupos funcionales carboxilo (-C=O), hidroxilo (-OH) y amino (-NH) atribuidos a las proteínas y compuestos con grupos terpenicos los cuales se les atribuye la capacidad como agentes reductores de los iones Ag^+ . La formación de las nanopartículas de plata fue caracterizada por espectroscopia de UV-Vis, observándose el plasmon característico de absorbancia entre los 418-430 nm. Esto reveló la reducción de Ag^+ a plata metálica Ag^0 . Una muestra de la dispersión coloidal obtenida se caracterizó por SEM-EDS, donde se observaron partículas que presentan una morfología esférica. Mediante la caracterización electroquímica se observaron procesos de reducción en el intervalo de potencial de -210 a -580 mV vs ECS, en las diferentes concentraciones de Ag^+ ; los cuales son atribuidos al depósito plata sobre el electrodo de carbón vítreo. Por lo que se demuestra que mediante condiciones de baja temperatura y presión atmosférica normal, es viable la obtención de nanopartículas a tiempos cortos.

Palabras Clave: Nanopartículas, Electroquímica, Síntesis, Verde, Cupressus.

1. INTRODUCCIÓN

La síntesis de nanopartículas metálicas se puede llevar a cabo por métodos químicos, físicos y biológicos con diversas técnicas obteniéndose diversas propiedades [1]. Los microorganismos tales como bacterias, levaduras, algas, hongos y actinomicetos son viables en la biosíntesis de las nanopartículas de metálicas; por lo que se han mostrado como una posible alternativa a los métodos físicos y químicos más populares que prevalecen actualmente [2].

Diversos estudios han demostrado que el tamaño, morfología, la estabilidad y las propiedades fisicoquímicas de las partículas metálicas, están fuertemente influenciadas por las condiciones experimentales, la cinética de interacción de los iones metálicos con los agentes reductores y los procesos de adsorción de agentes estabilizantes [3]. Por lo tanto, surge la necesidad de desarrollar

procedimientos de alto rendimiento, bajo costo, no tóxicos y amigables con el medio ambiente para la síntesis de nanopartículas metálicas. De esta manera, el enfoque biológico para la síntesis de nanopartículas se vuelve importante. Una gran variedad de recursos biológicos disponibles en la naturaleza, incluidas las plantas y productos vegetales, algas, hongos, levaduras, bacterias y virus, podrían ser empleados para la síntesis de nanopartículas [4].

La síntesis verde de nanopartículas de plata ofrece numerosos beneficios y compatibilidad para aplicaciones farmacéuticas y biomédicas entre otros, ya que no utilizan productos químicos tóxicos para la síntesis. En contraste, los métodos de síntesis química conducen a la presencia de alguna sustancia química tóxica absorbida en la superficie de las partículas, que pueden tener efectos adversos en las aplicaciones médicas. Además, la síntesis verde proporciona mejores ventajas debido a que es más rentable y fácil de escalar, gracias a que no hay necesidad de usar presiones, energías o temperaturas altas, ni el abuso de productos químicos tóxicos [5].

Por su parte, las nanopartículas de plata han mostrado diversas propiedades para la nanobiotecnología y han recibido mucha atención debido a sus propiedades físicas, químicas y biológicas, entre las cuales destaca su acción antibacteriana [6]. Para la obtención de NPs, se destacan las relacionadas con química verde, que mediante el uso de extractos de plantas permite llevar a cabo síntesis como lo demuestran estudios previos con diversas especies como *Rosa rugosa* [7], *Morus sp* [8], *Cocos nucifera* [9], *Chenopodium album* [10].



Figura 1. Rama de *Cupressus goveniana* mostrando ambas estructuras reproductivas; en los bordes apicales, distingue estructuras masculinas como conos amarillos. En la base de la rama (a la izquierda), se puede apreciar una estróbilos maduros

Algunas especies que se han probado presentan una distribución restringida limitada a una zona geográfica particular, por lo que surge la necesidad de identificar grupos vegetales de fácil acceso que permitan aplicar su potencial para síntesis de NPs. Lo anterior implica la búsqueda exhaustiva de géneros relacionados a los grupos ya trabajados o incluso grupos nuevos que presenten el mismo potencial de síntesis, como la especie *Cupressus goveniana*. Esta especie que muestra en la figura 1, pertenece a la familia Cupresaceae consta de árboles que pueden alcanzar una altura de 43 m con 12 m de diámetro al tomar forma de corona. El follaje es oscuro de color verde, hojas escamosas con formas aciculares de puntas redondeadas. Las estructuras reproductivas constan de conos pequeños que van de 11 a 24 mm de largo y casi esféricos con escalas pares opuestas decusadas, tienen una bráctea pequeña visible en forma de bulto o espina en la escala. Las semillas de 3 a 5 mm de largo muestran un par de alas laterales. Esta especie se encuentra ampliamente distribuida en México principalmente por motivos ornamentales, su cultivo no representa problemas en climas templados [11].

En general el género *Cupressus* ha presentado propiedades medicinales que actualmente se siguen estudiando [12,13,14]. Entre los principales compuestos identificados para el género se encuentran los hidrocarburos monoterpénicos, entre los que destacan el pineno [13,14], fenaldreno [14] y flavonoides como la quercetina glicosídica [12,13,15].

El presente trabajo muestra la síntesis de AgNPs, usando el extracto de una especie del género *Cupressus* cuya distribución local la hace una especie de fácil acceso, de bajo costo, con condiciones de reacción de baja temperatura y presión atmosférica, las cuales se pueden caracterizar por diferentes técnicas, así como el evaluar la caracterización electroquímica de las nanopartículas obtenidas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de AgNPs

Se pesaron y lavaron 10 g de hojas sanas y frescas. Una vez secas se sometieron a ebullición con 100 ml de agua desionizada durante cinco minutos, el líquido resultante fue filtrado, se midieron 50 ml del extracto que fue calentado previamente a 80°C con agitación, este fue mezclado en una relación 10:1 con la solución de AgNO_3 a 10 mgL^{-1} , por 60 minutos.

2.2 Caracterización de AgNPs

Mediante espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) con un equipo Perkin Elmer FT-IR 2000, se realizó la identificación de los grupos funcionales, presentes en el extracto de la hoja, a los cuales se les atribuye ser agentes reductores de los iones Ag^+ . El seguimiento en la formación de nanopartículas se realizó mediante un espectrómetro de UV visible Perkin Elmer Lambda 35, delimitando un rango de longitud de onda de 600nm a 350nm, para dar seguimiento a la cinética de reacción.

Una vez terminado el tiempo de reacción, se reservaron las muestras y se prepararon para un análisis de microscopía electrónica de barrido, para determinar tamaño y morfología, para lo cual se utilizó un Microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-5900 LV a una potencia de 30KV con un EDS acoplado marca Thermo.

Durante la formación de las nanopartículas, se realizó la caracterización electroquímica mediante la formación de las nanopartículas se realizó con la técnica voltamperometría cíclica en una celda típica de tres electrodos, utilizando como electrodo de trabajo carbón vítreo, un electrodo DSA como contra electrodo y como referencia un electrodo de Calomel.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización del extracto de *Cupressus goveniana*

Para determinar los grupos funcionales presentes en las macromoléculas del extracto de las hojas de *Cupressus goveniana* se llevó a cabo un estudio de FT-IR, el espectro se muestran en la Figura 2. En dicho espectro se observa una serie de bandas de absorción que refleja su naturaleza compleja del extracto. Se presentó una banda amplia e intensa en $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ asignado a la frecuencia de estiramiento N-H que surge de los enlaces peptídicos presentes en las proteínas del extracto. Los picos alrededor de esta banda se pueden especificar como el sobretono de la banda de amida secundaria y la frecuencia de estiramiento de la banda O-H, posiblemente derivadas de los carbohidratos y / o proteínas presentes en la muestra.

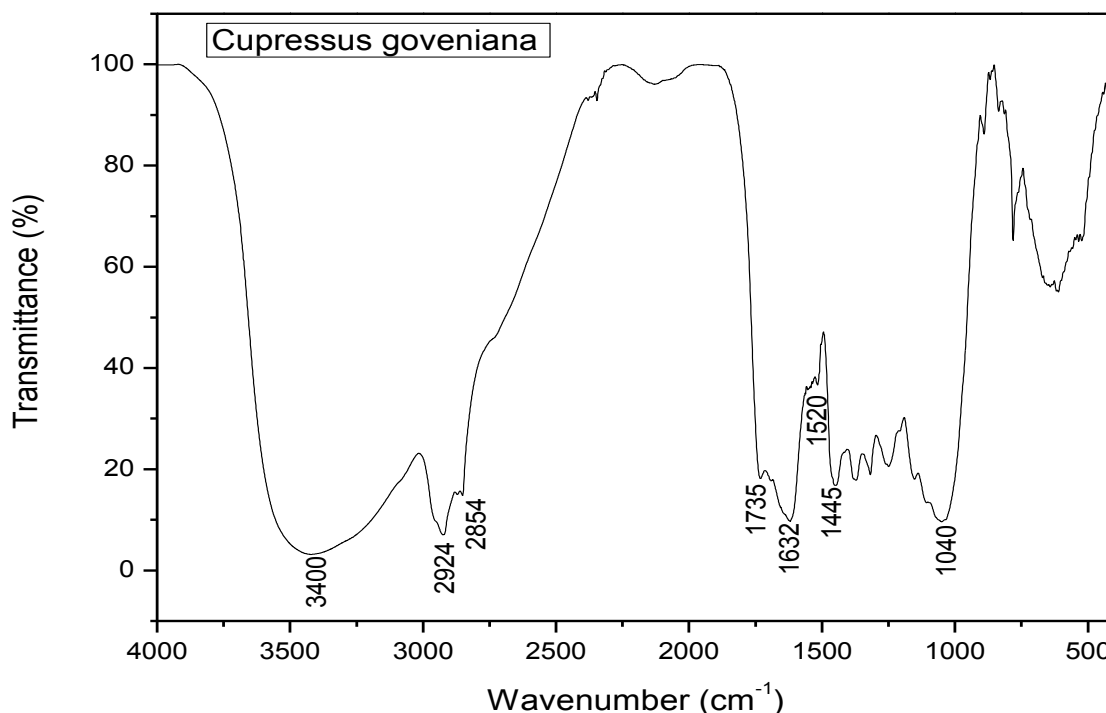


Figura 2. Espectro de FT-IR del extracto de *Cupressus goveniana*, donde se muestran los diversos picos de absorción, atribuidos a grupos funcionales presentes en la macromoléculas biológicas presentes en el extracto.

Además, el espectro revela dos picos de absorción a $2924 \sim$ y $\sim 2854 \text{ cm}^{-1}$ se atribuyeron a la $-\text{CH}_2$ de estiramiento asimétrica y la $-\text{CH}_2$ de estiramiento simétrico, respectivamente. El pico de la banda 1735 cm^{-1} son asignadas para grupo de ácidos carboxílicos ($\text{C}=\text{O}$). Los picos ~ 1735 y $\sim 1632 \text{ cm}^{-1}$ indican la región de $\text{C}-\text{O}$ y los grupos $\text{O}-\text{H}$. El espectro de FT-IR también muestra bandas a 1520 y $\sim 1445 \text{ cm}^{-1}$ identificó como amida primaria y amida secundaria que surgen debido al estiramiento de carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) y la amina ($-\text{NH}$) en los enlaces amida de las proteínas, respectivamente. La banda de absorción a $\sim 1445 \text{ cm}^{-1}$ podría atribuirse a vibraciones tijereteo del metileno presente en las proteínas. La banda de $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$ podría ser en gran medida debido a los grupos $-\text{C}-\text{O}-$ de los polioles, flavonas, terpenoides y los polisacáridos presentes. A partir de estos resultados se atribuya a los grupos carboxilo ($-\text{C}=\text{O}$), hidroxilo ($-\text{OH}$), y la amina ($\text{N}-\text{H}$) presentes en el extracto de hoja, actuar como agentes reductores de iones Ag^+ . Por lo que se puede atribuir que las proteínas presentes en el extracto de hoja *Cupressus goveniana* actúa como un agente reductor y estabilizador para las nanopartículas de plata, ya evita la aglomeración. El grupo carbonilo de residuos de aminoácidos tiene una capacidad de unión fuerte con el metal, lo que sugiere la formación de una capa que cubre las nanopartículas de plata, y puede actuar como un agente estabilizante para evitar la aglomeración en el medio acuoso.

3.2 Caracterización de la formación de nanopartículas de plata

La producción de AgNPs se monitoreó mediante espectrómetro UV-Visible la formación de AgNPs de reacción se presentan en las Figuras 3, utilizando el extracto de *Cupressus goveniana* como agente de reducción.

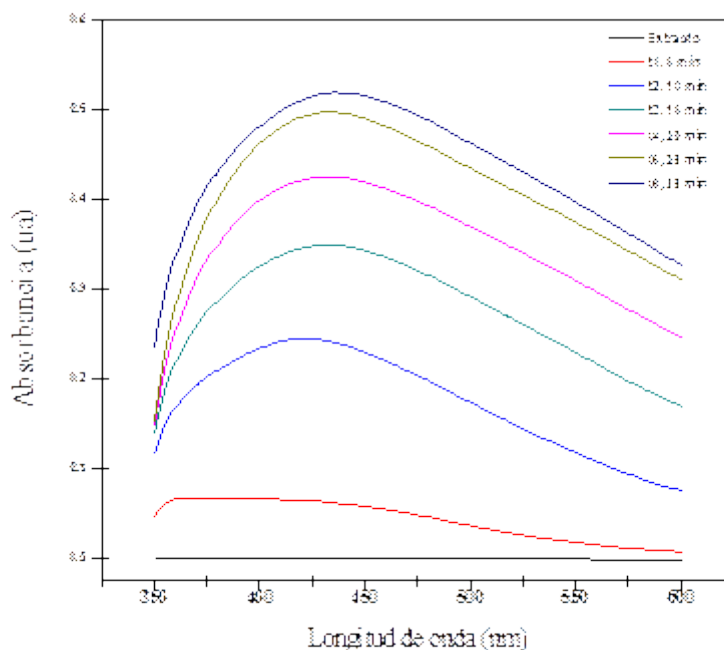


Figura 3. Espectro de UV-Vis obtenidos para la síntesis de AgNPs mediante el extracto de *Cupressus goveniana* a diferentes concentraciones de los iones de Ag^+ .

Durante la síntesis se fueron tomando muestras a diferentes intervalos de tiempo, y se fueron analizando en un espectrofotómetro UV-vis en un rango de 350 a 700 nm con la finalidad de dar seguimiento a la formación de nanopartículas, con lo que se puede apreciar que conforme va transcurriendo el tiempo, el plasmon de absorbancia aumenta en intensidad, como se presenta en la grafica

La síntesis de AgNPs utilizando hojas de *Cupressus goveniana* implica la reducción de los iones Ag^+ . En la gráfica se muestra que el extracto, no muestra evidencia de la absorbancia pero cuando se mezcla con soluciones de $AgNO_3$ se empieza a preciar el plasmon superficial (SPR) de absorbancia característica para las AgNPs, el máximo de absorbancia se encontró en el rango de longitud de onda de 418-430 nm, atribuido a la formación de nanopartículas, las cuales empiezan a absorber la radiación intensamente a una longitud de onda de 400 nm debido a la transición de electrones. El mecanismo exacto de la biosíntesis para la reducción de iones Ag^+ a nanopartículas metálicas (Ag^0) aún no se comprende bien ya que es complejo.

La figura 4 muestra el análisis de microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS). En la imagen (izquierda) de la figura 4 se puede apreciar una morfología uniforme de tipo esferoidal y relativamente uniforme de las nanopartículas formadas, con un diámetro de partícula en el rango de 67 a 200 nm.

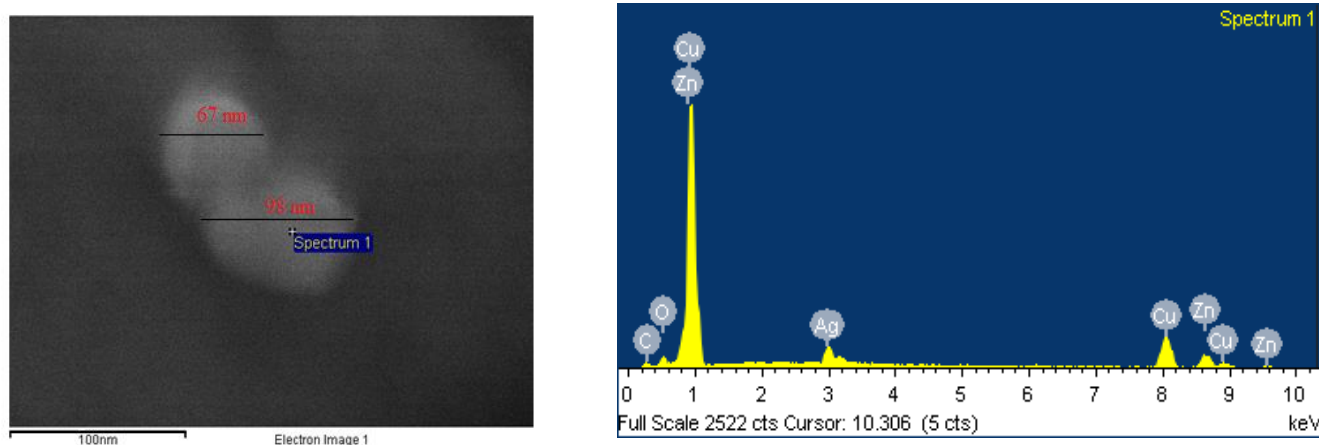


Figura 4. Micrografía de MEB y análisis de EDS de las AgNPs obtenidas mediante la síntesis de Cupresus goveniana.

Es muy probable que las partículas de plata con un diámetro mayor, corresponda a la agregación de las más pequeñas. El análisis de EDS confirmó que el precipitado está compuesto principalmente de plata, cobre y zinc, los cuales son atribuidos a algún compuesto organometálico presente en el extracto.

Se realizó un estudio electroquímico mediante la técnica voltamperometría cíclica a la solución que contiene la presencia de los iones de plata y la que contiene las AgNPs obtenidas mediante el extracto en estudio. Lo anterior, con la finalidad de identificar los procesos de reducción de los iones Ag^+ que aún no han sido reducidos por el extracto. En la Figura 5 se presentan las respuestas voltamperométricas a diferentes concentraciones de plata.

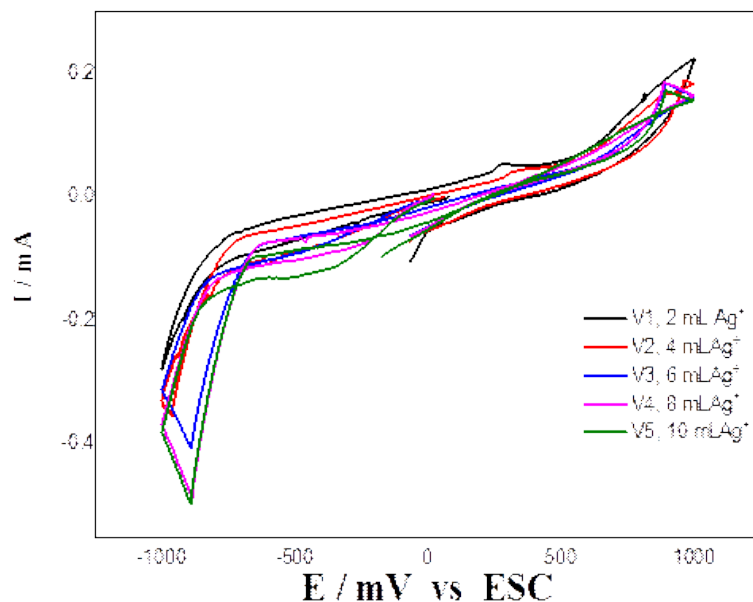


Figura 5. Voltamperograma del extracto a diferentes concentraciones de Ag^+ , en una ventana de potencial de -1 a 1 V y una velocidad de barrido de 25 mV/s.

La voltamperometría cíclica se utiliza generalmente para estudiar las propiedades electroquímicas de un analito en solución, el electrodo de carbono vítreo se pulió y se limpió por ultrasonidos durante dos minutos en agua, después se enjuagó con agua desionizada. En los voltamperogramas de la figura 5 se observa un proceso de reducción en el barrido catódico en un intervalo de potencial de -210 a -580 mV vs ESC, se analizaron muestras a diferentes relaciones de solución de AgNO_3 /extracto, los resultados muestran, que conforme se va agregando mas solución de AgNO_3 , el pico de reducción de los iones de Ag^+ , aumenta, cabe mencionar que la diferencia de tiempo entre la toma de la muestra V1 y V5, es de 30 minutos, durante este tiempo continua el proceso de biosíntesis, al analizar los voltamperogramas, se observa que conforme va aumentando la cantidad de iones Ag^+ , la reducción de estos iones continua y por consiguiente la formación de nanopartículas, lo cual se pudo evidenciar con los espectros de UV-vis, sin embargo al realizar los voltamperogramas, se puede observar en el voltamperograma V5, hay una mayor cantidad de la especie electroactiva en la solución lo cual queda evidenciado en el correspondiente pico de reducción.

4. CONCLUSIONES

La especie *Cupressus goveniana* contiene en su extracto la presencia de diversos grupos funcionales de los compuestos presentes cuya función es ser agentes reductores para la obtención y estabilización de AgNPs, por lo que se propone esta especie para su uso en la síntesis de AgNPs, ya que esta especie es de amplia distribución y fácil adaptación, por otra parte el método de síntesis biológica es amigable con el medio ambiente cuando se compara con métodos físicos y químicos de síntesis, y se pueden obtener tamaños de partículas de rango nanométrico, lo cual se evidenció mediante la espectroscopia de UV-vis y microscopia electrónica de barrido, ya que se obtuvo el plasmon superficial de resonancia característico a los 430 nm atribuido a las nanopartículas de plata. Con base en el presente estudio se propone que pueden utilizarse otras especies del género *Cupressus* con para la obtención de resultados similares. La caracterización electroquímica sirvió para evidenciar la capacidad del extracto como agente reductor en la obtención de nanopartículas, ya que conforme va aumentando la concentración de los iones de Ag^+ , el tiempo de reacción continua y el pico de reducción que se aprecia en las soluciones va disminuyendo, por lo que la reducción se atribuye exclusivamente a los grupos funcionales presentes en las biomoléculas del extracto.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Tecnológica de Tulancingo y al Centro de Desarrollo en Nanotecnología por las facilidades otorgadas para el desarrollo del presente trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Tavakoli A, Sohrabi M, Kargari A, (2007), A Review of Methods for Synthesis of Nanostructured Metals with Emphasis on Iron Compounds, *Chem. Pap.* 61 (3) 151—170 DOI: 10.2478/s11696-007-0014-7
- [2] Mandal D, Bolander ME, Mukhopadhyay D, Sarkar G, Mukherjee P, (2006), The use of microorganisms for the formation of metal nanoparticles and their application, *Appl Microbiol Biotechnol* 69: 485–492. DOI 10.1007/s00253-005-0179-3
- [3] Reza Ghorbani H, Akbar Safekordi A, Attar H, and Rezayat Sorkhabadib SM, (2011), Biological and Non-biological Methods for Silver Nanoparticles Synthesis, *Chem. Biochem. Eng. Q.* 25 (3) 317–326

- [4] Kaushik N. Thakkar, MS, Snehit S. Mhatre, MS, Rasesh Y. Parikh MS, (2010) Biological synthesis of metallic nanoparticles, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* 6 257–262, doi:10.1016/j.nano.2009.07.002
- [5] Gavahane A, Padmanabhan P, Kamble SP & Jangle SN (2012), Synthesis of Silver Nanoparticles Using Extract of Neem Leaf and Triphala and Evaluation of their Antimicrobial Activities, *Int. Journal of Pharma and Bio Sciences*, 3(3): P 88 – 100
- [6] Okafor F, Janen A, Kukhtareva T, Edwards V, Curley M, (2013), Green Synthesis of Silver Nanoparticles, Their Characterization, Application and Antibacterial Activit, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **10**, 5221-5238 doi:10.3390/ijerph10105221
- [7] Dubey SP, Lahtinenb M, Sillanpää M, (2010), Green synthesis and characterizations of silver and gold nanoparticles using leaf extract of *Rosa rugosa*, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 364 34–41, doi:10.1016/j.colsurfa.2010.04.023
- [8] Awwad AM, Salem NM, (2012). Green Synthesis of Silver Nanoparticles by Mulberry Leaves Extract, *Nanoscience and Nanotechnology*, 2(4): 125-128 DOI: 10.5923/j.nn.20120204.06
- [9] Mariselvam R, Ranjitsingh AJA, Usha Raja Nanthini A, Kalirajan K, Padmalatha C, Mosae Selvakumar P, (2014), Green synthesis of silver nanoparticles from the extract of the inflorescence of *Cocos nucifera* (Family: Arecaceae) for enhanced antibacterial activity, *Spectrochimica Acta Part A: Mol. and Biomol. Spectro*; 129: 537–541, doi: 10.1016/j.saa.2014.03.066
- [10] Dwivedi AD, Gopal K, (2010), Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using *Chenopodium album* leaf extract, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 369 27–33, doi:10.1016/j.colsurfa.2010.07.020
- [11] Hogan M. 2012. iNaturalista. Comisión Nancional para el Conocimiento y uso de la Biodiversidad y uBio. conabio.inaturalist.org/taxa/325546-Cupressus-goveniana-pigmea
- [12] Selim SA , Adam ME, Hassan SM, and Albalawi AR, (2014), Chemical composition antimicrobial and antibiofilm activity of the essential oil and methanol extract of the Mediterranean cypress (*Cupressus sempervirens* L.), *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 14:179 <http://www.biomedcentral.com/1472-6882/14/179>
- [13] Zavarin E, Lawrence L and Thomas MC (1971), Compositional Variations of leaf Monoterpenes in *Cupressus Macrocarpa*, *C. Pygmaea*, *C. Goveniana* , *Phytochemistry*, Vol. 10, pp. 379 to 393. Pergamon Press. Printed in England.
- [14] Nouri AB, Dhifi W, Bellili S, Ghazghazi H, Aouadhi C, Chérif A, Hammami M, and Mnif W, (2015), Chemical Composition, Antioxidant Potential and Antibacterial Activity of Essential Oil Cones of Tunisian *Cupressus sempervirens*, *Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry*, Volume, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/538929>
- [15] Natarajan S, Murti VVS, and Seshadri TR, (1970), Biflavones of Some Cupressaceae Plants, *Phytochemistry* Vol. 9, 575-579. Pergamon Press. Printed in Endand.

V.7-EMPLEO DE ELECTRODOS COMPOSITE DE PASTA DE CARBONO (EPC) / NANOPARTICULAS DE ORO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE IBUPROFENO

W. A. Carmona-Toris^a, M. Franco-Guzmán^a, G. A. Álvarez-Romero^{a*}

^bÁrea Académica de Química, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo

* Autor de correspondencia: giaan.uaeh@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se describe el desarrollo de un método analítico para la cuantificación de ibuprofeno en fármacos mediante voltamperometría y electrodos composite pasta de carbono / nanopartículas de oro (EPC-Au). Se monitorea la oxidación del ibuprofeno al aplicar un potencial eléctrico anódico para así obtener una señal analítica de corriente que sirva como respuesta analítica en la cuantificación de dicho compuesto. Se caracteriza y optimiza un electrodo blanco de pasta de carbono y posteriormente se optimiza el EPC-Au para comparar y probar su eficiencia mediante métodos quimiométricos robustos.

Palabras Clave: Electrodos composite, ibuprofeno, electrodos de pasta de carbono, nanopartículas de oro, voltamperometría.

ABSTRACT

The aim of this research is the development of an analytical method for the quantification of ibuprofen in drugs by means of voltammetry and composite carbon paste / gold nanoparticles electrodes (EPC-Au). Ibuprofen oxidation is monitored by applying an anodic electrical potential to obtain an analytical current signal for its quantification. A carbon paste electrode (called blank as it has just graphite) is characterized and optimized, and the results obtained are chemometrically compared with those obtained with an EPC -Au electrode

Keywords: Composite electrodes, ibuprofen, carbon paste electrodes, gold nanoparticles, voltammetry.

1. INTRODUCCIÓN

El ibuprofeno es un fármaco antiinflamatorio del tipo no esteroideo que se usa generalmente como auxiliar en el tratamiento de la artritis reumatoide, y otras enfermedades degenerativas de las articulaciones, así como para aliviar el dolor leve a moderado o fiebre [1, 2]. Comúnmente es cuantificado por métodos analíticos que incluyen la espectrofotometría, espectrofluorimetría, cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC por sus siglas en inglés) con detector UV y detección amperométrica así como por electroforesis capilar y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas [1, 3]. Todos estos métodos han probado ser altamente eficaces para la cuantificación de

ibuprofeno, no obstante, muchos de ellos representan un gasto elevado de solventes y tiempo, y estos requieren además de personal altamente capacitado para su manejo.

Una alternativa que se ha propuesto para disminuir los costos y obtener resultados aún mejores que con los métodos tradicionales es la voltamperometría, técnica basada en la detección electroquímica que además de ser sencilla es rápida y bastante económica con lo cual es posible alcanzar límites de detección más bajos e inclusive es tan versátil como para permitir llevar a cabo análisis de campo [4].

Procedimientos para la determinación de ibuprofeno mediante voltamperometría se han descrito en la literatura empleando electrodos de pasta carbono o electrodos de nanotubos funcionalizados con fibras o membranas selectivas, los cuales han demostrado ser capaces de obtener corrientes de respuesta sensibles especialmente al realizar voltamperometría de pulsos [4]. Por esta razón, en este trabajo se plantea el uso de electrodos composite de pasta de carbono modificados con nanopartículas de oro para la detección y cuantificación de ibuprofeno. Las nanopartículas de oro han sido ampliamente estudiadas llegando a convertirse en un tema de gran fascinación e importancia en estudios para el desarrollo científico por sus propiedades tan particulares, ya que además de poseer una biocompatibilidad excelente posee propiedades electrónicas importantes, lo que le confiere una excelente conductividad [5].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Construcción de los electrodos composite blanco

Para la preparación de la pasta de carbono se pesan 0.5 g de polvo de grafito al cual se le adicionan aproximadamente 3 o 4 gotas (0.2 g) de aceite mineral. Para obtener una mejor consistencia y homogeneidad, la pasta se mezcla en un mortero y se coloca dentro de la jeringa que formará el electrodo de la manera más compacta posible. Esta jeringa se corta previamente a un tamaño adecuado y al extremo que estará en contacto con las soluciones a analizar se le reduce el espesor del plástico con la ayuda de una navaja y se lija para quitar las irregularidades generadas tras cortar. Para finalizar se le coloca un contacto en el extremo contrario para así realizar los estudios electroquímicos.

2.2 Electrodo Composite Au-NPs

2.2.1 Síntesis de Nanopartículas de Oro

Para la síntesis de las nanopartículas de oro se toma 1 ml de una solución de tetracloruro de oro y se adicionan sobre 18 ml de agua desionizada, con agitación vigorosa. Se calienta hasta ebullición para entonces adicionar 1 ml de citrato de sodio al 0.5%, al poco tiempo la solución debe adquirir un color violeta para posteriormente tomar el color rojo característico de las nanopartículas de oro. Enseguida se retira la solución del calor y se mantiene en agitación hasta que se enfríe a temperatura ambiente.

2.2.2 Incorporación de las Nanopartículas de Oro al Electrodo Composite

De la solución con nanopartículas de oro se toma 1 ml y se adiciona sobre 0.5 g de grafito, se homogeneiza la mezcla durante 15 a 20 min. El grafito con las nanopartículas incorporadas se deja en la estufa a 60°C por 5 horas o hasta que se encuentre seco totalmente. Posteriormente se le adiciona el aceite mineral (0.2 g) y se prepara la pasta para construir el electrodo como se mencionó en la sección 2.1

2.3 Caracterización Electroquímica del Ibuprofeno en Electroodos de Pasta de Carbono

Se realiza una voltamperometría cíclica (VC) a una solución de ibuprofeno (Ibp) 1×10^{-3} M, se usa una ventana de potencial entre 0.5 a 1.4 V a una velocidad de barrido de 0.1 V/s, para el análisis se programan dos ciclos en sentido anódico de modo que la onda de oxidación se observe completa.

2.4 Estudios de pH

Utilizando como medio un buffer Briton-Robinson 0.1 M se preparan soluciones de ibuprofeno 1×10^{-3} M con un rango de $5 \leq pH \leq 12$ a las cuales se les realiza una VC con las condiciones de análisis descritas en la sección 2.3.

2.5 Optimización

Con el fin de mejorar la señal analítica de la oxidación de Ibp se realiza una optimización de las condiciones de análisis empleando como técnica la voltamperometría diferencial de pulsos (VDP). Para optimizar los parámetros: paso, amplitud, ancho de pulso y periodo; se utiliza la técnica Box-Behnken y con la ayuda del programa MINITAB se obtiene una matriz con 27 experimentos, 24 de los cuales son a diferentes condiciones y 3 con condiciones iguales que funcionan como puntos centrales. Cada estudio se realizó por duplicado para obtener una altura promedio de respuesta a una solución de ibuprofeno 1×10^{-3} M. Las condiciones a programar en cada ensayo se muestran en la tabla 1.

Además, al obtener las condiciones óptimas, se realiza el estudio confirmatorio.

Tabla 1. Condiciones de los experimentos a realizar para la optimización de los parámetros a indicar en la VDP.

Run Order	Paso (mV)	Amplitud (mV)	Periodo (ms)	Ancho (ms)
1	3	10	290	60
2	10	10	290	60
3	3	100	290	60
4	10	100	290	60
5	6.5	55	80	20
6	6.5	55	500	20
7	6.5	55	80	100
8	6.5	55	500	100
9	3	55	80	60
10	10	55	80	60
11	3	55	500	60
12	10	55	500	60
13	6.5	10	290	20
14	6.5	100	290	20
15	6.5	10	290	100

16	6.5	100	290	100
17	3	55	290	20
18	10	55	290	20
19	3	55	290	100
20	10	55	290	100
21	6.5	10	80	60
22	6.5	100	80	60
23	6.5	10	500	60
24	6.5	100	500	60
25	6.5	55	290	60
26	6.5	55	290	60
27	6.5	55	290	60

2.6 Curva de Calibración y Parámetros Analíticos

Se construye una curva de calibración, usando soluciones patrón de concentraciones 5×10^{-6} M, 1×10^{-5} M, 4×10^{-5} M, 7×10^{-5} M, 1×10^{-4} M, 4×10^{-4} M, 7×10^{-4} M y 1×10^{-3} M y en base a los valores óptimos obtenidos con el método Box-Behnken para el Ibp, se realizan las VDP con las cuales es posible determinar parámetros analíticos como límites de detección y cuantificación además de la sensibilidad.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización Electroquímica del Ibuprofeno

Del estudio realizado se obtiene un voltamperograma que muestra una onda anódica a un potencial de 1.3 V aproximadamente la cual se atribuye al proceso de oxidación del ibuprofeno y se toma como señal analítica para las determinaciones posteriores.

3.2 Estudios de pH

3.2.1 Para Electrodo Composite Blanco

Las ondas que se obtienen con mejor definición en el estudio realizado se encuentran en los pH 5, 6 y 7, las cuales se muestran en la figura 2. En la onda que se encuentra a pH 5 se obtiene la mayor respuesta de corriente anódica con un valor de $73.46 \mu\text{A}$ por lo tanto las soluciones posteriores de Ibp se preparan con buffer de acetatos ajustado a dicho pH, así, de acuerdo a lo anterior se asegura obtener una mejor respuesta.

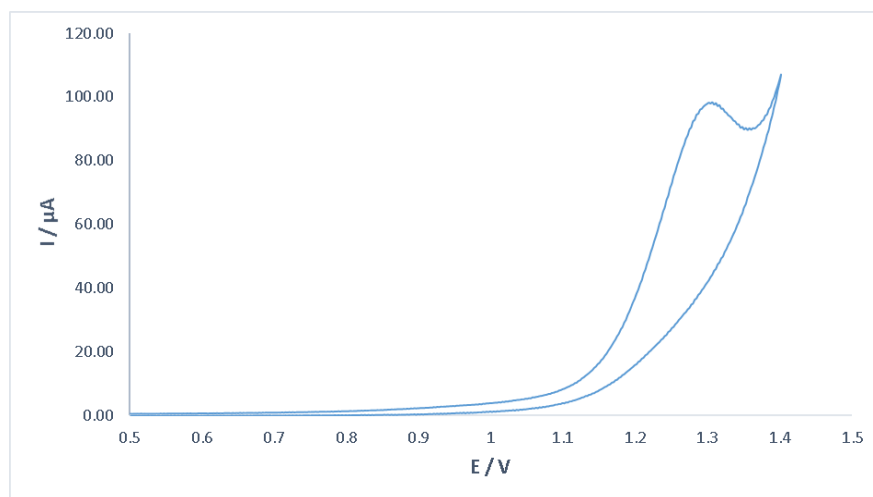


Figura 1. Voltamperograma clásico para ibuprofeno.

Conforme al pKa reportado para el ibuprofeno (4.4), se sabe que el fármaco se encuentra en forma aniónica (ibuprofenato) en todos los valores de pH estudiados, por lo que la forma química del Ibp se descarta como una posible razón para justificar las diferencias encontradas en las alturas obtenidas, así como la resolución de los picos de cada voltamperograma. También se sabe que, al procesar el polvo de grafito en este se pueden formar sobre la superficie diversos grupos funcionales que pueden protonarse o desprotonarse a los diferentes pH y en consecuencia puede mejorar las respuestas obtenidas en términos de corriente.

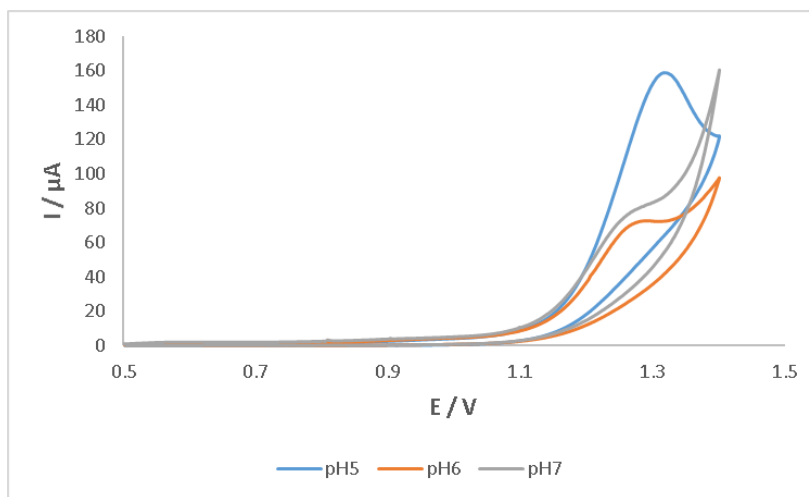


Figura 2. Estudio de pH para ibuprofeno con electrodo composite blanco.

3.2.2 Para electrodo composite Au-NPs

De manera similar se obtienen ondas definidas en los valores de pH 5, 6 y 7, los voltamperogramas obtenidos para cada estudio se muestran en la figura 3. A diferencia del electrodo composite blanco, para este electrodo modificado se obtiene una respuesta de corriente anódica mayor para la solución de Ibp a pH 6 con un valor de 56.43 μA . Las soluciones posteriores se preparan con buffer de fosfatos ajustado a dicho pH para mejorar la señal que se toma como respuesta de la oxidación del fármaco.

A partir de estos estudios es apreciable el efecto de las nanopartículas de oro, reforzando la idea de que las diferencias obtenidas para cada voltamperograma se derivan de la composición en la superficie del electrodo, para este electrodo se pueden observar ondas perfectamente definidas a pH's ligeramente más altos lo que no se tiene con el electrodo blanco donde a los mismos pH's comienza a haber deformaciones importantes en la resolución de la onda de oxidación del ibuprofeno.

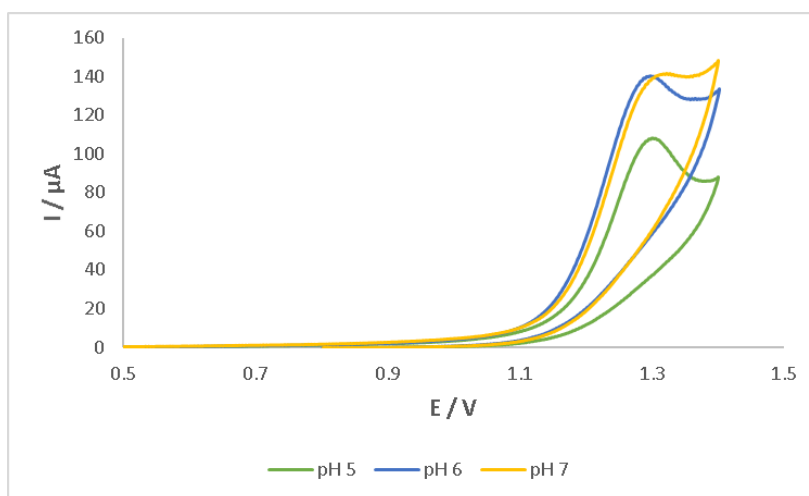


Figura 3. Estudio de pH para ibuprofeno con electrodo composite modificado con Au-NPs.

3.3 Optimización

Al realizar la matriz de experimentos sugerida por el método Box-Behnken usando el programa MINITAB se obtiene una desviación estándar para el ajuste de los datos experimentales con el modelo teórico de 0.006086 con un coeficiente de correlación del 96.8%, los valores óptimos encontrados para cada parámetro analizado se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Valores óptimos para los parámetros optimizados.

PASO	AMPLITUD	ANCHO	PERIODO
10 mV	100 mV	20 ms	100 ms

De acuerdo al análisis realizado en la optimización se obtiene la ecuación que describe el comportamiento electroquímico del Ibp bajo las condiciones indicadas, así como el valor esperado de

corriente anódica para realizar el estudio confirmatorio, de la ecuación se obtiene como respuesta esperada 0.1119 mA y con el programa se estima una señal de 0.1157 mA.

3.4 Curva de calibración y parámetros analíticos

3.4.1 Con electrodo composite blanco

De acuerdo a la metodología propuesta, se obtiene la curva de calibración para el electrodo composite blanco mostrada en la figura 4. De esta curva se tiene un aproximado para los límites de detección y cuantificación siendo 1.888×10^{-4} M y 5.766×10^{-4} M respectivamente. Para este electrodo se observa que se tiene un claro aumento en la señal conforme se aumenta la concentración de Ibuprofeno lo cual indica una sensibilidad buena del electrodo para la detección del fármaco.

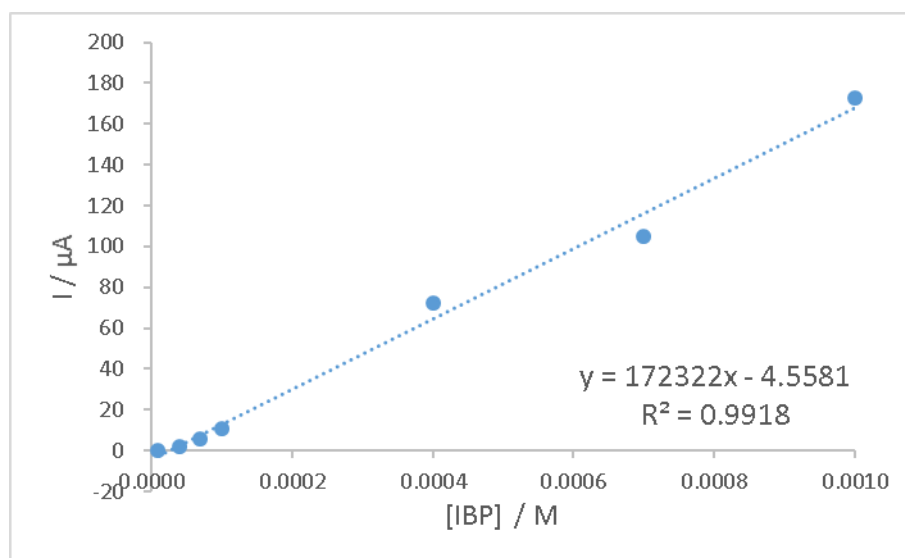


Figura 4. Curva de calibración para ibuprofeno con electrodo composite blanco.

3.4.2 Con electrodo composite Au-NPs

La curva de calibración para el electrodo composite modificado con Au-NPs se muestra en la figura 5. De esta curva se tiene un aproximado para los límites de detección y cuantificación son 1.006×10^{-4} M y 3.355×10^{-4} M respectivamente. La sensibilidad disminuye posiblemente por la presencia de las nanopartículas de oro sobre la superficie disminuyendo el contacto del electrodo con el fármaco, así como por el potencial energético aplicado sobre éstas.

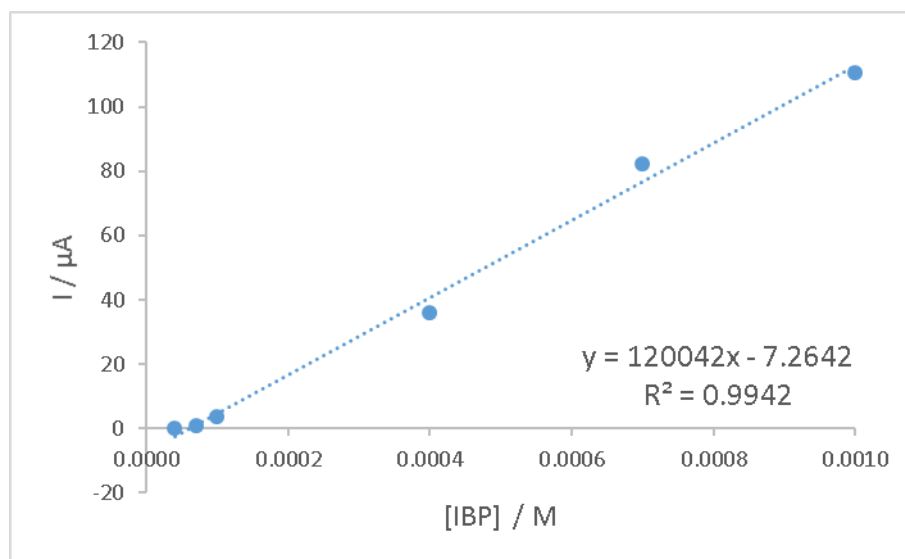


Figura 5. Curva de calibración para ibuprofeno con electrodo composite modificado con Au-NPs.

4. CONCLUSIONES

Tanto el composite blanco como el composite modificado con nanopartículas de oro, mostraron su utilidad en la cuantificación precisa y exacta de ibuprofeno después de una robusta optimización quimiométrica, esto abre el camino a su posible éxito en el monitoreo de ibuprofeno en muestras reales.

La disminución tanto en sensibilidad como en los límites de detección y cuantificación, observada en el electrodo modificado con respecto al electrodo blanco, se atribuyen principalmente al potencial elevado que se aplica para la oxidación del ibuprofeno el cual puede oxidar a las nanopartículas nuevamente y disminuir la corriente que se obtiene como respuesta.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONACyT por el financiamiento otorgado a través del proyecto 180989. GAAR agradece al SNI la distinción y el apoyo económico. MFG agradece al CONACyT por la beca otorgada para la realización de sus estudios de Doctorado.

REFERENCIAS

- [1] Amanda B. Lima,^a Eric O. Faria,^b Rodrigo H. O. Montes,^c Rafael R. Cunha,^c Eduardo M. Richter, Rodrigo A. A. Munoz, Wallans T. P. dos Santos: *Electroanalysis*, 2013, 25, 7, pp. 1585-1588.
- [2] CONSEJO DE SALUBRIDAD GENERAL (CSG), Cuadro básico y catálogo de medicamentos, edición 2014, México, pp. 21.
- [3] Yousry M. Issa, Sayed I.M. Zayed, Ibrahim H.I. Habib: *Arabian Journal of Chemistry*, 2011, 4, pp.259-263.

- [4] Sidra Amin, M. Tahir Soomro, Najma Memon, Amber R. Solangi, Sirajuddin, Tahira Qureshi, Ali R. Behzad, Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management , 2014, 1-2, pp.8-13.
- [5] Urmila Saxen, Pranab Goswami, J Nanopart Res, 2012 , 14, pp. 813.

V.8- CUANTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE DICLOFENACO EN ELECTRODO COMPOSITE DE PASTA DE CARBONO Y NANOTUBOS DE CARBONO

Andrés Zamora Suárez^a, G. A. Álvarez Romero^{a*}, G.Y Aguilar Lira^a

^a Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Química, Carretera Pachuca-Tulancingo km. 4.5, 42076 Mineral de la Reforma, Hidalgo.

RESUMEN

Los analgésicos, antiinflamatorios no esteroideos (NSAID's por sus siglas en inglés), son un grupo de medicamentos que comparten acciones farmacológicas y efectos indeseables semejantes. Dentro de los fármacos ampliamente prescritos y reconocidos se encuentra el diclofenaco exhibiendo propiedades antiinflamatorias, analgésicas y antipiréticas. El uso con y sin prescripción médica, ha traído como resultado que este tipo de fármacos se cuantifique principalmente en muestras farmacéuticas. En el presente trabajo se propone una metodología para detectar y cuantificar diclofenaco.

La cuantificación se hace de manera directa en medio acuoso, utilizando un electrodo de pasta con nanotubos de carbono como electrodo de trabajo. Se analiza el proceso electroquímico del diclofenaco a través de una voltamperometría cíclica. La metodología propuesta se usa para la cuantificación de diclofenaco, tomando el pico de oxidación a un potencial de 0.61 V. Los parámetros analíticos obtenidos se realizaron a pH 8, teniendo como resultado una sensibilidad de $0.194 \pm 0.09 \mu\text{A}/\mu\text{molL}^{-1}$, límites de detección de $0.74 \mu\text{molL}^{-1}$ y límites de cuantificación de $2.49 \mu\text{molL}^{-1}$, lo que podría ser una alternativa para cuantificar diclofenaco en muestras farmacéuticas ya que se obtienen parámetros analíticos muy similares o más bajos a los reportados en la literatura.

Palabras Clave: Diclofenaco, Voltamperometría, Muestras Farmacéuticas, Nanotubos de carbono, Cuantificación.

ABSTRACT

Nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) share similar pharmacological actions and undesirable effects. Within the widely prescribed and known drugs, diclofenac exhibits anti-inflammatory, analgesic and antipyretic properties. High consume of this drug has made necessary its control and regulation in pharmaceutical samples. In the present work we propose a methodology to detect and quantify diclofenac.

Quantitation is directly made in aqueous medium, using a carbon paste electrode with carbon nanotubes as working electrode. Diclofenac electrochemistry is analyzed by cyclic voltammetry, with an oxidation peak at a potential of 0.61 V. pH 8 resulted to be the best resulting in a sensitivity of $0.194 \pm 0.09 \mu\text{A} / \mu\text{molL}^{-1}$, detection limit of $0.74 \mu\text{molL}^{-1}$ and quantitation limit of $2.49 \mu\text{molL}^{-1}$, indicating that this could be an alternative to quantify diclofenac in pharmaceutical samples, with better analytical parameters than those reported in literature.

Keywords: Diclofenac, Voltammetry, Pharmaceutical samples, Carbon Nanotubes, Composites.

1. INTRODUCCIÓN

El diclofenaco (DFC) es un derivado fenilacético cuyo nombre químico es ácido 2-{2-[(2,6-diclorofenil) amino] fenil} acético y cuya fórmula molecular es $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ (Figura 1), pertenece al grupo de NSAIDs con propiedades antipiréticas, analgésicas y antiinflamatorias (Kormosh et al., 2009)

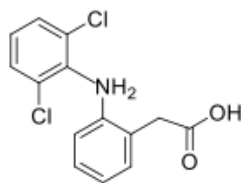


Figura 1. Estructura química del diclofenaco.

El diclofenaco se utiliza generalmente para el tratamiento de condiciones agudas o crónicas en las que están presentes el dolor y la inflamación, como es la artritis reumatoide, espondilitis anquilosante, osteoartritis, lesiones deportivas, espondilitis anquilosante (Yang et al., 2008).

Las técnicas para cuantificar el diclofenaco se basan en los métodos tradicionales como: HPLC pero existen otras técnicas que son para la cuantificación de este fármaco por ejemplo: cromatografía de gases (Degen PH. 1988), espectrofotometría, cromatografía en capa delgada (Bhushan et al, 2007), cromatografía líquida (Roskar, 2003), fluorometría (Daminai, 1999), espectrofotometría de inyección de flujo (Garcia et al., 1998) y la electroforesis capilar de zona (Jin et al., 2000).

Para cuantificar el diclofenaco electroquímicamente destacan los métodos voltamperométricos donde se utilizan diferentes tipos de electrodos de trabajo para seguir la oxidación del diclofenaco como señal analítica: electrodos de carbono modificados con impresión molecular (López et al., 2003), electrodo de grafito pirolítico con nanotubos de carbono de pared simple (Yang et al. 2008), electrodo de grafito pirolítico (Goyal et al., 2010), dopado con Cu-dopado zeolita-expandida grafito -epoxi (Manea et al., 2010). En la industria farmacéutica se han usado de manera confiable y rápida.

Nanomateriales y, especialmente, los nanotubos de carbono (CNT) tienen convertido en el tema de intensas investigaciones en las últimas décadas debido a sus propiedades únicas y las aplicaciones prometedoras en cualquier aspecto de la nanociencia y la nanotecnología (Karimi-Maleh et al., 2014). Debido a sus nanoestructuras unidimensionales únicas, los nanotubos de carbono presentan fascinantes propiedades electrónicas y ópticas que son distintos de otros materiales carbonosos y nanopartículas de otros tipos. CNTs son ampliamente utilizados en electrónicos y optoelectrónicos, biomédica, farmacéutica, energía, catalítica, ana- analí-, y los campos de materiales (Ensafi et al., 2011).

El análisis de drogas y la administración de fármacos juegan un papel importante en el control de calidad de los medicamentos, y tienen un gran impacto en la salud pública (Raouf et al., 2009). Por lo tanto, un método simple, sensible y preciso para la determinación de ingrediente activo es muy importante la industria farmacéutica.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Construcción del electrodo de pasta de carbono

Se construyen la pastas para el electrodo de trabajo, mezclando 47.5% de polvo de grafito, 2.5% de nanotubos de carbono sin activar (MWCNTs-sin activar) y 50% de aceite mineral.

La pasta obtenida se coloca con una microespátula en un tubo de jeringa de 1mL (30 mm de largo por 5mm de ancho) y se compacta. Al final, en un extremo se coloca el contacto eléctrico. Todos los potenciales están referidos al electrodo de referencia plata-cloruro de plata y usando como electrodo auxiliar una barra de grafito ultra puro.

2.2 Estudio electroquímico

Se realiza una voltamperometría cíclica (CV), utilizando un potenciostato metrohm AUTOLAB PGSTAT302n, iniciando en el potencial de corriente nula, en sentido anódico, ciclando en una ventana de potencial de -1300 a 1300 mV y con una velocidad de barrido de 50 mV/s primero para el blanco que consiste en un buffer de fosfatos 0.1 M a pH 7 sin diclofenaco. Después se realizan otras CV's para el sistema diclofenaco-fosfatos ($1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$), se analizan las ondas anódicas y catódicas encontradas a diferentes ventanas de potencial. Se realiza también el análisis de los cambios en la intensidad de la máxima corriente anódica vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ya que esto dará luz sobre el mecanismo que controla el proceso oxidativo.

2.3 Optimización de la voltamperometría diferencial de pulsos (DPV) para la cuantificación de los fármacos en el electrodo de trabajo propuesto

Se realiza la optimización de los parámetros de análisis propios de la DPV: el ancho del pulso (ms), la amplitud del pulso (mV), el paso del potencial (mV) y el periodo del pulso (ms), de forma que se obtenga la mayor corriente anódica. La optimización de la DPV se lleva a cabo mediante el método Simplex modificado con la ayuda del software MultiSimplex ® versión 2.1

2.4 Caracterización analítica

Mediante el análisis de las curvas de calibración obtenidas con el sistema optimizado, se establecen los límites de detección, cuantificación y la sensibilidad del método propuesto.

El efecto de interferentes en la respuesta se evalúa teniendo en cuenta algunas especies iónicas importantes que normalmente se encuentran como excipientes en las muestras farmacéuticas y que pueden interferir en la respuesta del electrodo, como nitratos, acetatos, cloruros, benzoatos, glicina, ácido ascórbico, lactosa, glucosa, manitol. La interferencia se representa como el porcentaje de error de la máxima intensidad de corriente del diclofenaco respecto a la máxima intensidad de corriente del diclofenaco con el interferente. El estudio se realiza a diferentes concentraciones de los interferentes que van desde una concentración igual, 10 y 100 veces mayor a la concentración usada de diclofenaco.

La reproducibilidad del método propuesto se determina construyendo cinco electrodos de barra de grafito y se evalúa la desviación estándar relativa de las respuestas obtenidas al medir varias veces y consecutivamente la corriente anódica máxima en una misma concentración ($1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$) de diclofenaco con los diferentes electrodos. Para el caso de la repetibilidad se mide cinco veces con un mismo electrodo la corriente anódica máxima en una solución de diclofenaco de $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ y se obtienen también las desviaciones estándar relativas.

2.5 Cuantificación de diclofenaco en muestras farmacéuticas

Diez tabletas del fármaco de interés se trituran hasta llegar a polvo fino y se pesa el equivalente a 275 mg del mismo. Se diluye esta masa en una solución buffer de fosfatos 0.1 molL^{-1} a pH 7 y se transfiere a un matraz aforado de 250 mL. La disolución se agita en un baño de ultrasonido durante 5 min aproximadamente, después se filtra para eliminar el excipiente con un papel filtro de $42 \mu\text{m}$ de tamaño de poro, se transfiere el filtrado a un matraz aforado de 250 mL y se afora. A continuación se toman $121 \mu\text{L}$ y se aforan a su vez en un matraz volumétrico de 25 mL con el mismo buffer de fosfatos (Farmacopea Mexicana, 2011). Mediante adición patrón y los cálculos correspondientes se realiza la cuantificación del fármaco en la muestra.

Mediante un estadístico t se evalúa si existe evidencia significativa entre el valor obtenido con la metodología propuesta y lo reportado en el marbete de la muestra farmacéutica o con el reportado por un método oficial como lo marca la farmacopea mexicana 2011.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realiza el estudio electroquímico del diclofenaco mediante voltamperometría cíclica en el electrodo de pasta que contiene a los CNT, se llevan a cabo barridos a diferentes ventanas de potencial a una disolución de diclofenaco 1×10^{-3} M, en buffer de fosfatos pH 7. En la Figura 2 se presentan los resultados. En el primer segmento en sentido anódico se observa el pico de oxidación correspondiente al diclofenaco seguido de un segundo proceso anódico, conforme se va acortando la ventana catódica no se observan ningún cambio en el perfil electroquímico, por lo cual se escoge -0.4 V como el potencial catódico para la ventana en estudio. Por otro lado, se hace el corte del límite de potencial anódico a 0.8 V, sin embargo se pierde información importante para la onda de oxidación de diclofenaco lo que afectaría el seguimiento cuantitativo de la molécula, por lo que se decide mantener el límite en 1.3 V.

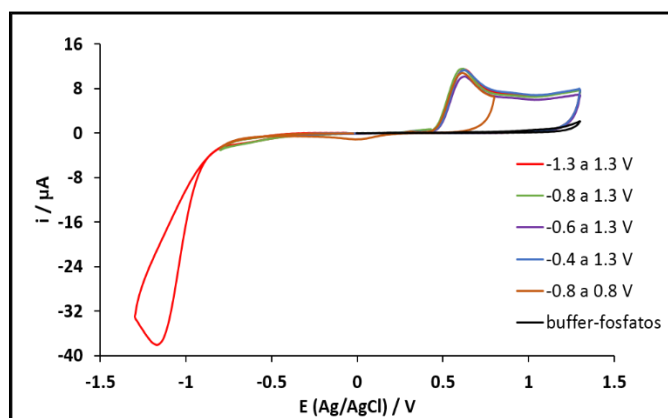


Figura 2. VC's para el diclofenaco para el electrodo de pasta grafito-CNT y aceite mineral.

La señal analítica para el seguimiento de los cambios de concentración del diclofenaco es el pico de oxidación del mismo, que se presenta a un potencial de corriente máxima de 0.61 V en el electrodo de trabajo basado en CNTs.

Se realiza un estudio a diferentes pH's, en un buffer de Britton-Robison 0.1 M, a una concentración fija de diclofenaco. Como se muestra en la Figura 3, a pH 9 se obtiene la mayor intensidad de corriente, sin embargo, hay una fuerte interferencia de la onda del segundo proceso de oxidación. Considerando esto, a pH 8 se define mejor el pico anódico asociado con la oxidación del fármaco y la segunda onda anódica interfiere menos en esta señal, por lo que se escoge este pH para realizar el análisis cuantitativo.

Se realiza el estudio a diferentes velocidades de barrido. En la Figura 4 se muestra la relación de la máxima intensidad de corriente del pico anódico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido del diclofenaco donde se observa una tendencia lineal, lo que sugiere que el proceso de oxidación está controlado por la difusión de la especie electroactiva hacia la superficie del electrodo.

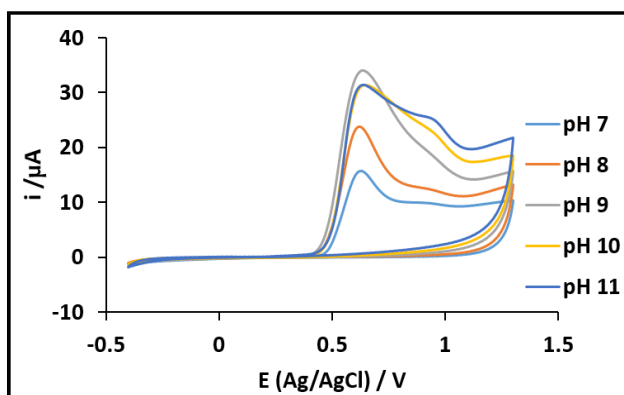


Figura 3. Estudio de pH en un buffer Britton-Robison 0.1 M, en un rango de 6-10, con una [diclofenaco]= 1×10^{-3} M.

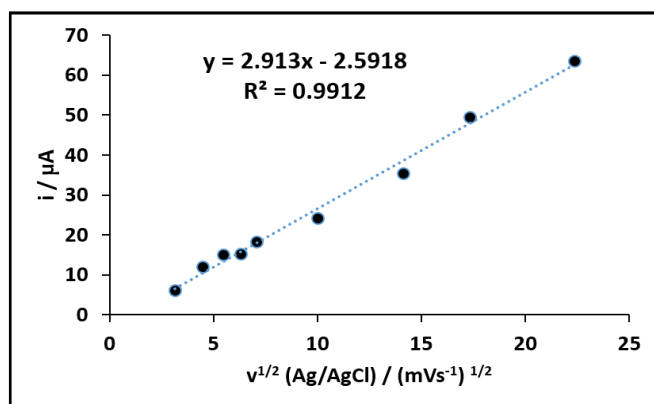


Figura 4. Ajuste lineal entre la intensidad de corriente en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

Se realiza la optimización de la señal analítica de forma que se maximice la corriente anódica, a un potencial de 0.6 V, con el método simplex modificado. Se realizaron 23 experimentos para el electrodo de polvo de grafito-CNT, donde se encontraron los parámetros óptimos para la DPV que se muestran en la Tabla 1, usando una ventana de potencial de -0.4 a 1.3 V, a una concentración de diclofenaco de 1×10^{-3} molL⁻¹, y a 25 °C.

Tabla 1. Parámetros óptimos de la PDV encontrados con el software Multi-Simplex.

Paso E (mV)	Ancho pulso (ms)	Periodo pulso (ms)	Amplitud pulso (mV)	Respuesta (μA)
20	19	99	92	79

Se realizaron tres curvas de calibración usando los parámetros óptimos de la DPV de la Tabla 1, en la Figura 5 se muestra el resultado del promedio de las tres repeticiones a diferentes intervalos de concentración, tomando en cuenta la máxima corriente del pico de oxidación para el diclofenaco. Se obtienen dos intervalos lineales uno a concentraciones bajas y otro a concentraciones medias, obteniendo los parámetros analíticos que se reportan en la Tabla 2, donde se observa que en ambas concentraciones, se obtiene límites de cuantificación bajos y una alta sensibilidad.

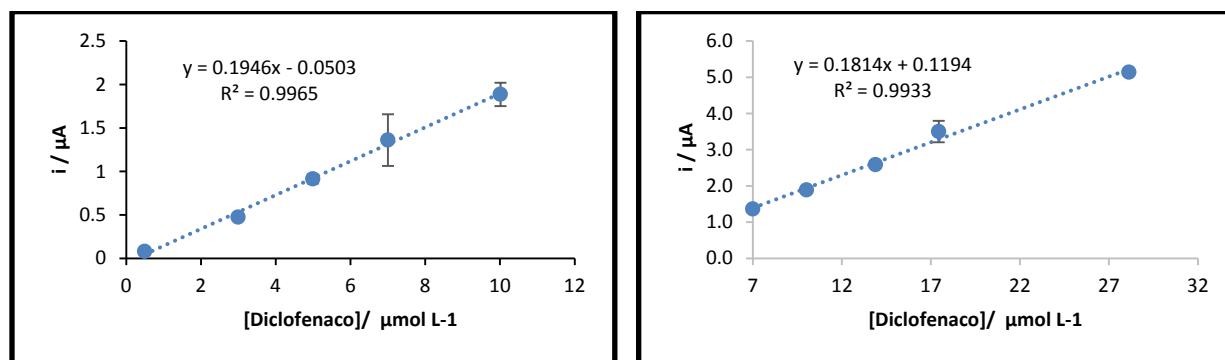


Figura 5. Curva de calibración para el diclofenaco en un buffer Britton-Robison 0.1 molL⁻¹ a pH 8. Usando el electrodo de grafito-NTC a concentraciones bajas y medias.

Tabla 2. Parámetros analíticos para el electrodo propuesto.

Parámetros analíticos	Electrodo Grafito-CNT	
	Bajas	Altas
	Concentraciones	Concentraciones
Sensibilidad($\mu\text{A}/\mu\text{molL}^{-1}$)	0.194 ± 0.09	0.181 ± 0.04
R ²	0.996	0.993
[LOD] ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	0.74	2.55
[LOQ] ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	2.49	8.52
IC ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	0.5– 10	8.52 – 30

Se analiza la influencia sobre la respuesta analítica de algunas especies químicas que podrían contener los excipientes en la presentación comercial del diclofenaco. En la Tabla 3 se muestra el porcentaje de error relativo para cada interferente analizado, los principales interferentes son el ácido ascórbico ya que presentan una fuerte alteración en la respuesta analítica incluso a una concentración igual a la del diclofenaco, debido a que este fármaco presenta actividad redox a un potencial cercano a 0.610 V.

Tabla 3. Estudio de interferentes a una concentración de diclofenaco 1.5×10^{-5} mol L⁻¹.

Interferente	% error [Inter]= 1.5×10^{-5} mol L ⁻¹	% error [Inter]= 1.5×10^{-4} mol L ⁻¹	% error [Inter]= 1.5×10^{-3} mol L ⁻¹	% error [Inter]= 1.5×10^{-2} mol L ⁻¹
Yoduro	-	5.35	-	+
Nitrato	-	-	9.05	43.42
Cloruro	-	-	-	4.53
Fluoruro	-	-	7.82	52.39
Glucosa	9.06	23.46	91.36	+
Lactosa	-	7.41	37.45	+
Ácido Ascórbico	48.56	+	+	+

[-] El % de error es prácticamente cero.

[+] El % de error es mayor al 100%

Se realiza la cuantificación de diclofenaco en muestras farmacéuticas y se comparan la metodología propuesta con la metodología aceptada en normas, a un nivel de confianza del 95% (Tabla 4). Al realizar el análisis t se puede concluir que no existe diferencia significativa entre los valores encontrados con la metodología propuesta y el método espectrofotométrico.

Tabla 4. Concentración de diclofenaco en muestras farmacéuticas.

Fármaco	A	B
Cantidad en el membrete (mg)	100	100
Cantidad encontrada con la metodología propuesta (mg)	81.5	89.8
Cantidad encontrada con el método espectrofotométrico (mg)	79.9	89.9
Estadístico t_{exp} [a]	0.12	0.02

[a] $n_1=3$, $n_2=3$ $t_{critico, 4 gl}=2.78$, 95% de nivel de confianza

4. CONCLUSIONES

El método que se propone es una alternativa para cuantificar diclofenaco en muestras farmacéuticas comerciales en solución acuosa, en donde se cuantifica el analito siguiendo una onda anódica a un potencial de 0.61 V, utilizando un electrodo de trabajo de pasta con NTC, los parámetros analíticos

obtenidos se realizaron a pH 8, obteniendo una sensibilidad alta, límites de cuantificación y detección bajos. Al realizar la cuantificación de diclofenaco en muestras reales se comprobó que el método propuesto es muy competitivo con el oficial.

AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto 180989.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. PH Degen: *Anal. Bioanal. Drugs Metab*, 1988, vol 18, pp. 107–114.
- [2]. R Roskar, V Kmetec: *Biomed. Chromatogr*, 2003, vol. 5, pp. 57–64.
- [3]. R. Bhushan, D. Gupta, A. Mukherjee: *Biomed. Chromatogr*, 2007, vol. 21, pp. 1284-1290.
- [4]. W. Jin, J. Zhang: *Chromatography A*, 2000, vol. 868, pp. 101–107.
- [5]. M.C.B. López, J.L. Castañón, A.J.M. Ordieres, P.T. Blanco: *Anal Bioanal Chem*, 2003, vol. 377, pp. 257–261.
- [6]. X. Yang, F. Wang, S. Hu: *Mater. Sci. Electrochem.*, 2012, vol. 7, pp. 2109 – 2122.
- [7]. Rajendra N. Goyal, Sanghamitra Chatterjee, Bharati Agrawal: *Sensors and Actuators*, 2010, vol. B145, pp. 743–748.
- [8]. H. Karimi-Maleh, M. Moazampour, H. Ahmar, H. Beitollahi, A.A. Ensafi: *Measurement*, 2014, vol. 51, pp. 91–99.
- [9]. A.A. Ensafi, H. Karimi-Maleh, S. Mallakpour, B. Rezaei: *Colloids Surf.*, 2011, Vol. B 87, pp. 480–488.
- [10]. J.B. Raoof, R. Ojani, H. Karimi-Maleh: 2009, *Appl. Electrochem.*, Vol. 39, 1169–1175.